实用有机化学辞典

高鸿宾　主编
任贵忠　王绳武　林吉文　副主编
恽魁宏　顾问

高等教育出版社

(京)112号

图书在版编目(CIP)数据

实用有机化学辞典/高鸿宾主编.北京:高等教育出版社,1997

ISBN 7-04-005721-2

Ⅰ.实… Ⅱ.高… Ⅲ.有机化 词典 Ⅳ.062-61

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第23287号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街55号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

高等教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 32.5 字数 1 160 000

1997年7月第1版 1997年7月第1次印刷

印数 0 001-2 741

定价 54.00元

前　言

本辞典是一部综合性的小型有机化学工具书，收集的词条包括名词解释、重要有机反应和重要有机化合物三部分。名词解释部分包括有机化合物的命名原则，有机化学中的基本概念、基础知识、理论、规律、反应、合成、分离、分析、立体化学、活性中间体、元素有机、石油、高分子、表面活性剂和天然产物等许多方面的名词和术语。重要有机反应部分包括每个反应的定义、反应机理、反应的适用范围，为了便于读者进一步了解所列反应，在每个反应之后附有参考文献。重要有机化合物部分包括较常见的化合物，除重要化工原料外，还有一些较重要的分析试剂、染料、医药、香料、农药、植物生长调节剂、表面活性剂和高分子化合物等；对每一个化合物介绍其物态、物理性质、制法和用途，以及一些必要的数据，并附有制备该化合物的文献和少量其它方面的文献。本辞典共选收词条 1400 余条。

本辞典所用名词和术语以科学出版社出版的《有机化学命名原则》(1980)、《英汉化学化工词汇》(第 3 版)和 1991 年全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》为主要依据。书中所用单位和符号采用国家技术监督局 1993 年发布的《中华人民共和国国家标准》。

本辞典可用作高等学校及大、中专有机化学课程和高等有机化学课程的教学参考书，从事科研和实验室工作人员的工具书，也可供从事化学、化工和有关专业人员参考。

本辞典由高鸿宾担任主编，任贵忠、王绳武和林吉文担任副主编，天津大学恽魁宏教授担任顾问。参加编写的同志有(按姓氏笔画)：王绳武(浙江大学)、王庆文(天津纺织工学院)、方慧(天津轻工业学院)、任贵忠(天津大学)、齐欣(天津大学)、林吉文(南京理工大学)、周志高(南京理工大学)、赵俊滋(天津大学)、聂玉敏(天津大学)、高鸿宾(天津大学)、曹承宜(北京服装学院)、曾汉维(华

南理工大学)、鲁崇贤(北京化工大学)。

本辞典由北京化工大学张黯教授审阅,对本书的体例、选目及科学内容等都进行了认真仔细的审核,提出很多宝贵意见,编者在此谨致衷心的谢意。

本辞典在编写过程中,力求选择能较大程度覆盖有机化学教材内容,且又是较常见的、重要的和具有代表性的词条,以期具有较大的实用性;对于每个词条力求用简练语言给予较准确和较全面的叙述,并注意材料和观点的统一;所列参考文献力求较少,且参考价值较大。因受水平等因素所限,恐难达到预期目的,更难免有不妥和错误之处,敬请同行专家和读者批评指正。

编 者

1995年8月

使用说明

(1) 本辞典共分三篇，第一篇和第三篇的词条按专业分类排列；第二篇重要反应词条，中文名称按笔画排列，外文名称按英文字母顺序排列。

(2)汉语名称的同义词，以常见者作为词条，其它名称在该词条内列出，不再另设词条，但在索引中可以查到。

(3) 词条的汉语名词之后附有相应的英文名词。英文名词不在目录中出现，但列入索引中。

(4) 在词条行文中出现的英文名称和主要商品名也列入索引中。

(5) 文中使用的符号及缩写多数不在行文中列出原文和中文说明，而统一列入"缩写词"中(附录一)，供查阅。

(6) 本辞典附有按笔画排列的中文索引(排列次序详见索引中的说明)和按英文字母顺序排列的英文索引，供查阅。

责任编辑 白淑琴
封面设计 王 喆
责任绘图 李维平
版式设计 周顺银
责任校对 秦凤英
责任印制 杨 明

目　录

第一篇

名词解释

(一) 有机化合物的命名

(1) 化合物 compound

两种或两种以上元素的原子，通过一定的键合作用形成的物质称为化合物。与混合物不同，化合物具有一定的组成，且组成元素已不再保持单质状态时的性质，组成元素必须通过化学方法才有可能分开。化合物具有一定的特性——恒定的沸点、熔点、相对密度、折光率等。例如，水(H_2O)是由2个氢原子和1个氧原子组成的，沸点是100℃/0.1 MPa，相对密度为1(4℃)；甲醇(CH_3OH)是由碳、氢、氧三种元素原子组成的，沸点是67.4℃/0.1MPa，相对密度为0.7920。化合物一般分为无机化合物和有机化合物两大类。

(2) 有机化合物 organic compound

有机化合物是含碳的化合物，是碳氢化合物及其衍生物。一般来说，有机化合物比无机化合物结构复杂，性质上有很大差异。如易燃、熔点低、对热不稳定、反应较慢且产物不单一等。但也有例外。如四氯化碳可以灭火。一氧化碳、碳酸盐类虽含碳原子，但它们在性质上与典型有机化合物不同，故不归属有机化合物。

(3) 有机化学 organic chemistry

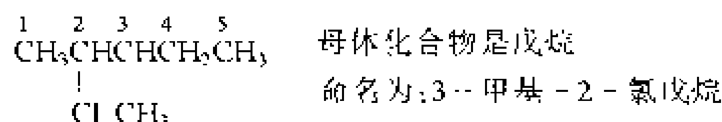
有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、制备以及应用的一门科

学。是化学学科的一个重要分支。

(4) 母体化合物 mother compound

一般讲，碳氢化合物是有机化合物的母体，碳氢化合物中氢原子被其它原子或原子团取代的为其衍生物。

命名有机化合物时，常把选定为命名主体的化合物也称为母体化合物。在系统命名法中，选出的最长碳链的化合物就是母体化合物。例如：



在衍生物命名法中，以最简单的烃为主体(即母体)，其它烃视为母体烃的氢原子被取代的衍生物。例如：

构造式	母体化合物	名称
$CH_3CH_2CHCH(CH_3)_2$（3位上连 CH_3）	甲烷	甲基乙基异丙基甲烷
$CH_3C{=}CH_2$（2位上连 CH_3）	乙烯	不对称二甲基乙烯
苯环1,3,5位各连 CH_3（H_3C—、—CH_3、CH_3）	苯	1,3,5-三甲基苯

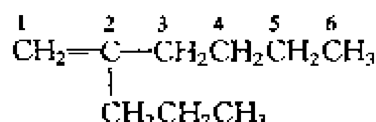
(5) 衍生物 derivative

母体化合物分子中的氢原子被其它原子或原子团取代得到的化合物称为母体化合物的衍生物。例如，氯甲烷是甲烷的氯代衍生物；氨基乙酸是乙酸的氨基衍生物；环己醇是环己烷的羟基衍生物等。

(6) 主链 principal chain

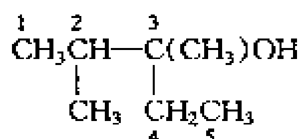
用系统命名法命名开链化合物时，从分子中选出的最长碳链称为主链。当分子中含有官能团(如 $>C{=}C<$ ，—C≡C— ，—X ，—OH ，$>C{=}O$ 等)时，主链应是包括官能团碳原子(如 $>C{=}C<$)或官能团所连的碳原子(如 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$)在内的最长碳链。当分子中可能有两个或两个以上等长的最长碳链时，主链一般是含取代基最多的(亦即取代基碳原子尽量少)

最长碳链。例如：



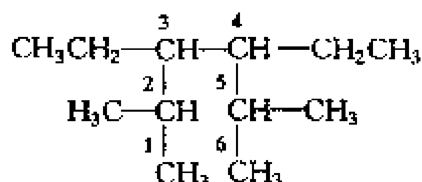
含有双键的最长碳链为 C_6

命名为：2－正丙基－1－己烯



含有羟基的最长碳链是 C_5

命名为：2，3－二甲基－3－戊醇

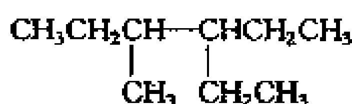


最长碳链为 C_6，且有三种等长碳链

命名为：2，5－二甲基－3，4－二乙基己烷

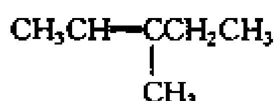
(7) 支链 branched chain

主链碳原子上所连的烃基称为支链。命名时支链看做是取代基。例如：



—CH_3，—CH_2CH_3 为支链

命名为：3－甲基－4－乙基己烷

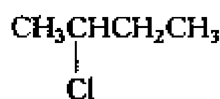


—CH_3 为支链

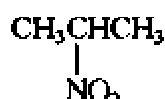
命名为：3－甲基－2－戊烯

(8) 取代基 substituent

母体碳原子上的氢原子被其它原子或基团（如 —X，—NO_2 等）取代，这些原子或基团称为取代基。命名时取代基写在母体化合物的名称前面。例如：



2－氯丁烷



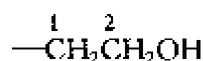
2－硝基丙烷



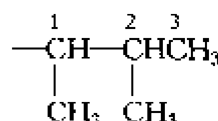
硝基苯

(9) 基 group

一个化合物从形式上消去一个单价原子或基团，剩余的部分称为基。如 $CH_3\underset{|}{C}HCH_2CH_3$（仲丁基）、—$C(CH_3)_3$（叔丁基）、—$CH_2CH{=}CH_2$（烯丙基）、$CH_3CH{=}CH$—（丙烯基）、—$CH_2COOH$（羧甲基）、—$COCH_3$（乙酰基）、—$CH_2NH_2$（氨甲基）、—$N(CH_3)_2$（二甲氨基）、—SH（巯基）等。结构复杂的基则需加以定位，定位数字冠于基名称之前。例如：



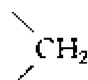




2－羟乙基　　4－甲苯基　　1,2－二甲基－1－丙基

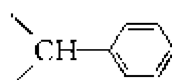
(10) 亚基 idene

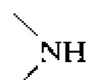
一个化合物从形式上消去两个单价或一个双价的原子或基团，剩余的部分称为亚基。亚基有两种不同的构造：①两个价集中在同一个原子上，例如：









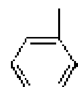


亚甲基　亚乙基　亚异丙基　苯亚甲基　亚氨基

② 两个价分别连在两个原子上，这时需要定位，定位数字写在基名称之前。例如：



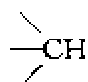


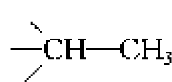


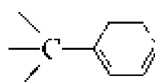
1,2－亚乙基或二亚甲基　1,3－亚乙氧基　1,2－或邻亚苯基

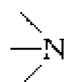
(11) 次基 idyne

一个化合物从形式上消去三个单价原子或基团，剩余部分称为次基。例如：









次甲基　次乙基　苯次甲基　次氮基

(12) 官能团 functional group

有机化合物分子中比较活泼、容易发生反应并反映着某类有机化合物共同特性的原子或基团称为官能团，亦称功能团或功能基。如醇类含羟基（—OH）官能团、卤代烃含卤素（—X）官能团等。一个有机化合物分子可以含有一个或多个官能团，多个官能团可以是相同的也可以是不同的。官能团决定化合物的性质。具有相同官能团的化合物为同一类化合物，它们的性质相似。

(13) 官能团的命名 nomenclature of functional group

官能团的命名一般分为两类：

① 在有机化合物分子中作为词头的官能团有：卤素原子（—X）、硝基（$—NO_2$）、亚硝基（—NO）、硫氰基（—SCN）等。含有这类官能团的化合物命名时，官能团名称写在化合物全称前面。例如，CH_3NO_2（硝基甲烷）、



（亚硝基苯）等。

② 同一官能团既可作为词头也可作为词尾，但名称不同。常见的这类官能团分别作为词头或尾时的名称和相应化合物命名举例见下表：

官能团化学式	官能团名称		化合物名称举例	
	词尾	词头	词尾	词头
—COOH	羧酸	羧基	乙酸（CH_3COOH）	羧甲基纤维素
$—SO_3H$	磺酸	磺基	苯磺酸（$C_6H_5—SO_3H$）	
—OH	醇、酚	羟基	甲醇（CH_3OH） 苯酚（C_6H_5OH）	邻羟基苯甲醛
—OR	醚	烷氧基	甲基乙烯基醚 （$CH_3—O—CH=CH_2$）	3－甲氧基戊烷 （$CH_3CH_2CH(OCH_3)CH_2CH_3$）
$—\underset{\parallel}{C}—H$ (C=O)	醛	甲酰基	乙醛（CH_3CHO）	
$—\underset{\parallel}{C}—R$ (C=O)	酮	酰基	苯乙酮（$C_6H_5COCH_3$）	乙酰苯胺 （$C_6H_5NHCOCH_3$）
$—\underset{\parallel}{C}—$ (C=O)	酮	羰基	丙酮（CH_3COCH_3）	α－羰基丙酸 （$CH_3CO—COOH$）
—CN	腈	氰基	丙烯腈（$CH_2=CHCN$）	氰基乙酸（$NCCH_2COOH$）
$—NH_2$	胺	氨基	乙胺（$CH_3CH_2NH_2$）	氨基乙酸（H_2NCH_2COOH）

(14) 官能团的优先次序 priority order of functional group

多个官能团取代的有机化合物命名时，需先选定主官能团作为命名时母体化合物的名称，一般按下列次序：—COOH，—SO_3H，$(—CO)_2O$，—CO_2R，—COCl，—$CONH_2$，—CN，—CHO，>C=O，—OH，—SH，—NH_2，—C≡C—，—CH=CH—，—OR，—X，—NO_2，排在前面的是主官能团，排在后面的看做取代基。这个次序称为官能团的优先次序。与次序规则不同，上述次序是根据通常使用习惯排列出的。使用举例如下：

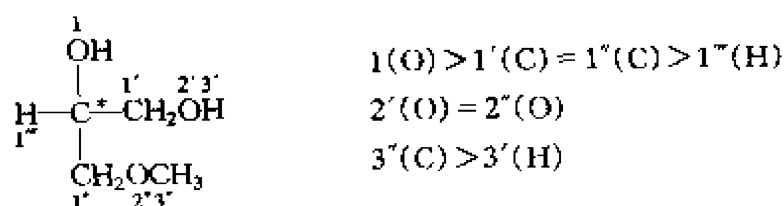
化合物构造式	按"优先次序"名称	不用的名称
H_2NCH_2COOH	氨基乙酸	羧基甲胺
$CH_3C(=O)CH_2CHO$	3－丁酮醛	甲酰基丙酮
$(CH_3)_2C(OH)CN$	α－甲基－α－羟基丙腈	2－氰基－2－丙醇
$H_2N-C_6H_4-OCH_3$	对甲氧基苯胺	对氨基苯甲醚
$HO-C_6H_4-SO_3H$	对羟基苯磺酸	对磺基苯酚

(15) 次序规则 sequene rule

为表达有机化合物分子结构的某些立体化学关系，须确定有关取代基的排列次序，其方法称为次序规则。主要内容如下：

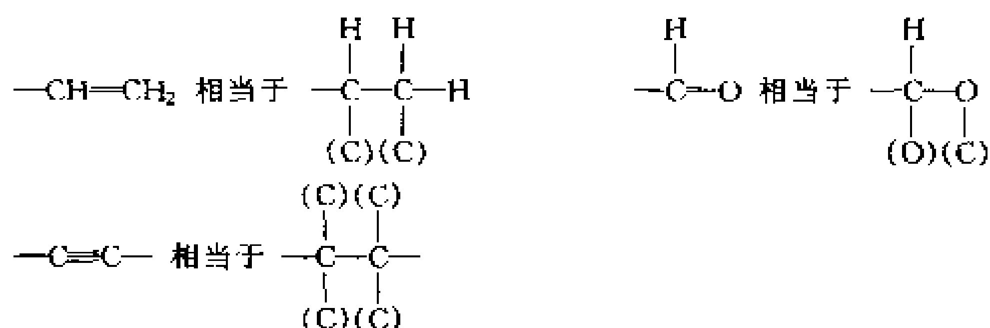
①将各取代基的中心原子按原子序数由大到小排列，大者为"优先"基团；若为同位素则质量大的为"优先"基团；孤对电子排在最后。例如，Cl>O>C>D>H>:。

②若两个取代基的中心原子相同(例如都是碳)，则比较与它直接相连的几个原子，比较时仍按原子序数排列，先比较各组中原子序数最大者，若还是相同，再依次外推比较第二个、第三个等等。例如：



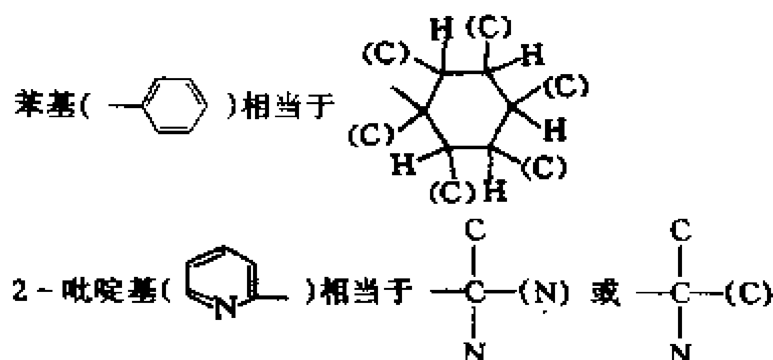
C^*上所连四个取代基的次序为：$—OH > —CH_2OCH_3 > —CH_2OH > —H$。

③含有双键和叁键的基团，则相当于连有二个或三个组成双键或叁键的原子。例如：



这样，在化合物 $H—C^*(CH{=}O)(CH_2OH)—OH$ 中，$—OH > —CH{=}O > —CH_2OH > —H$；在 $H—C^*(CH{=}CH_2)(Cl)—CH(CH_3)_2$ 中，$—Cl > —CH{=}CH_2 > —CH(CH_3)_2 > —H$。

④芳环和杂环按 Kekulé 构造式处理，例如：



因此，在化合物 $C_6H_5—C^*H(CH_3)—CH_2CH_3$ 中，C^* 所连四个取代基的次序是：

$C_6H_5— > —CH_2CH_3 > —CH_3 > —H$。在化合物 (2-吡啶基)$—C^*H(C_6H_5)—CN$ 中，C^* 所

连四个取代基的次序是：$-CN$ > C_6H_5- > C_5H_4N- > $-H$。

根据次序规则，一些常见原子和基团优先递增次序见下表。序号较大者优于序号较小者。

序　号	基　　团　　名	构　造　式
1	氢(hydrogen)	$-H$
2	氘	$-D$
3	甲基(methyl)	$-CH_3$
4	异丙基(isopropyl)	$-CH(CH_3)_2$
5	乙烯基(vinyl)	$-CH=CH_2$
6	叔丁基(*tert*－butyl)	$-C(CH_3)_3$
7	乙炔基(ethynyl)	$-C\equiv CH$
8	苯基(phenyl)	$-C_6H_5$
9	氰基(cyano)	$-CN$
10	甲酰基(formyl)	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
11	乙酰基(acetyl)	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
12	羧基(carboxy)	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$
13	甲氧羰基(甲酯基)(methoxycarbonyl)	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$
14	氨基(amino)	$-NH_2$
15	乙酰氨基(acetylamino)	$-NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
16	二甲氨基(dimethylamino)	$-N(CH_3)_2$
17	亚硝基(nitroso)	$-N=O$
18	硝基(nitro)	$-NO_2$

表续

序号	基团名	构造式
19	羟基(hydroxy)	$-OH$
20	乙氧基(ethoxy)	$-OCH_2CH_3$
21	乙酰氧基(acetoxy)	$-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
22	巯基(mercapto)	$-SH$
23	磺基(sulfo)	$-SO_3H$
24	氯(chloro)	$-Cl$
25	溴(bromo)	$-Br$
26	碘(iodo)	$-I$

(16) 命名有机化合物的一般规则 normal rule for giving name of organic compound

命名有机化合物主要是用系统命名法。一般规则是：

① 首先确定分子中可作为母体的结构体：ⓐ 含有一个官能团的化合物，母体结构应包含此官能团；ⓑ 含有多个官能团的化合物，按"官能团的优先次序"(见官能团的优先次序词条)来确定母体结构应包含的官能团(即主官能团)；ⓒ 开链化合物的母体是含有主官能团的最长碳链；ⓓ 环状化合物一般以环为母体；ⓔ 下列官能团总是作为取代基来命名：$-OR$，$-SR$，$-X$，$-NO_2$，$-NO$，$-N{=}\overset{+}{N}{=}N^-$，$={\overset{+}{N}}{=}N^-$。

② 命名规则及顺序：ⓐ 将母体化合物进行编号，其它官能团作为取代基，并使取代基编号尽量小。ⓑ 命名时，取代基名称的顺序一般按"次序规则"的序号排列。ⓒ命名顺序：取代基序号、取代基数量、取代基名称(若有不同取代基，重复前述内容)、母体化合物官能团序号、母体化合物名称。各序号间用逗号隔开，若母体化合物官能团序号是1，往往省略。取代基序号、数量间用半字线连接。

部分有机化合物(如糖类、氨基酸等)常用俗名(见俗名词条)。例如葡萄糖、山梨糖、谷氨酸等。

立体异构的命名是对分子的立体构型做出标记，在命名立体异构体时写在名称的前面。其它部分的命名同前段所述。

① 对映异构的命名有两种方法：ⓐ D－L 法是对指定的手性碳原子，按一定规则确定 D 型或 L 型（见 D－L 命名法词条）。这种方法标记的是整个分子的构型，主要用于糖类及 α－氨基酸的命名中。ⓑ $R-S$ 法是按一定规则标记分子中所有手性碳原子的构型（见 $R-S$ 标记法词条）。

② 顺反异构的命名也有两种方法：ⓐ 对两个双键原子上的相同原子或基团处于双键同侧或异侧者，分别以顺或反标记（见顺反异构的命名词条）。ⓑ 当两个双键碳原子上连有四个不相同的原子或基团时，用 $Z-E$ 法标记分子的空间构型（见 $Z-E$ 标记法词条）。此标记法也适用于ⓐ所指的顺反异构体。脂环烃以平面构造式表示时，根据环上取代基在环平面同侧或异侧确定其顺或反、Z 或 E 构型。若环以构象式表示时，除标记顺或反外，还需标记键型（a 或 e）。

③ 构象异构的命名一般多用于开链化合物。它是以 Newman 投影式表示的构象为基准。按投影式中前后碳原子上非键合原子或基团的角度变化命名（见构象的命名词条）。

(17) 日内瓦命名法 Geneva nomenclature

1892 年在日内瓦召开的"国际化学命名改革会议"上，提出 64 条命名原则，即通称的日内瓦命名法。如对链烃的命名以最长碳链作为母体；环化合物的命名以及母核杂环体系命名等。本次会议完成了有机化学命名中一项很重要的工作，它开创了有机化合物称谓的国际有机化学工作者的共同语言，是有机化学命名史上的一个里程碑。此后，经过反复修改和增补，1947 年后逐步形成了现在使用的 IUPAC 命名法。

(18) IUPAC 命名法 International Union of Pure and Applied Chemistry nomenclature

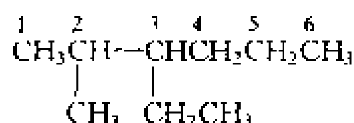
IUPAC 命名法是目前各国普遍采用的有机化合物的英文命名方法。是由国际纯粹化学和应用化学联合会从 1947 年以来经多次修订后，于 1979 年公布的《有机化学命名法》。

(19) 系统命名法 systematic nomenclature

系统命名法是我国根据 IUPAC 命名法，结合我国文字特点制订的一种命名法。其内容是：

① 直链烷烃：碳数在 10 及 10 以下的，命名时依次用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示。如 $CH_3(CH_2)_4CH_3$ 命名为己烷。碳数大于 10 时，以十一、十二……命名。

② 支链烷烃：选取最长碳链为主链，取代基按"次序规则"排序。取代基在主链上的位次由靠近支链一端开始，依次排列。例如：

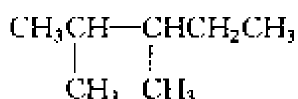


系统命名法：2－甲基－3－乙基己烷

IUPAC 法：3－ethyl－2－methylhexane

由此看出 IUPAC 法取代基是按基团首字母排列顺序。

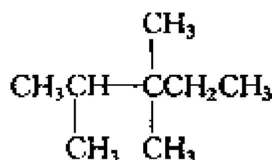
当有相同取代基时，取代基数量用汉字二、三表示。例如：



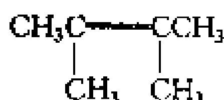
命名为：2，3－二甲基戊烷

(20) 衍生物命名法 derivative nomenclature

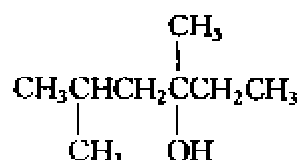
以同系列中碳原子数最少的化合物作为母体，把同系列的其它化合物看做是母体中氢原子被取代的衍生物。命名时，选择分子中取代基最多且连有官能团的碳原子作为母体，按"次序规则"依次将取代基写在母体化合物名称前面。例如：



二甲基乙基异丙基甲烷



四甲基乙烯



甲基乙基异丁基甲醇

(21) 习惯命名法 common nomenclature

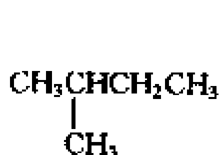
习惯命名法是对于简单的、含碳数少的烃类(主要是烷烃)的命名规则，亦称普通命名法。基本内容是：

① 根据分子中所含碳原子数称某烃。碳数小于或等于 10 时，用甲、乙……壬、癸表示，碳数大于 10 时用十一、十二等表示。

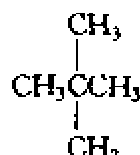
② 链端第二个碳原子上有一个甲基支链(即链端具有异丙基结构)的烃称"异"某烃。

③ 链端第二个碳原子上有两个甲基支链的烃称"新"某烃。通常仅用于含五个碳的烃的命名。

例如：

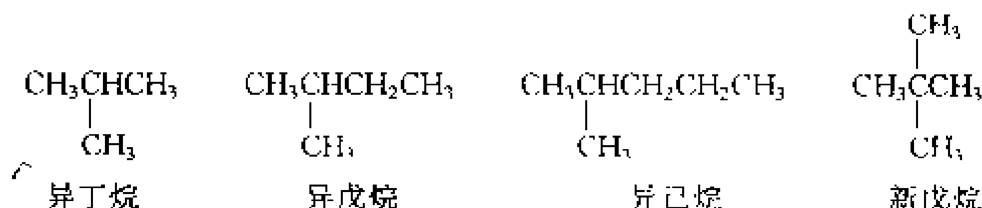


异戊烷



新戊烷

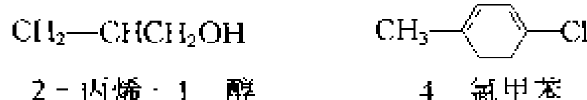
IUPAC 命名法对带一个或两个支链的烃，只同意保留下列 4 个烷烃的普通名称。



异丁烷　　异戊烷　　异己烷　　新戊烷

(22) 系统名 systematic name

按系统命名法得到的有机化合物的名称，称为系统名。例如：



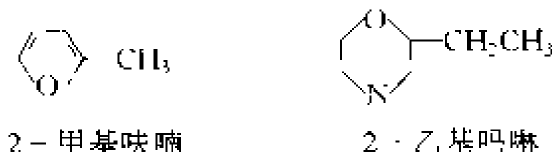
2－丙烯－1－醇　　4－氯甲苯

(23) 俗名 trivial name

历史沿用或按化合物天然来源而得到的名称叫俗名。例如，历史沿用的有苦味酸(即1,3,5－三硝基苯酚)、甘油(即丙三醇)。由来源命名的有蚁酸(即甲酸)、水杨酸(即邻羟基苯甲酸)、石蜡烃(即烷烃)等。

(24) 半系统名 semisystematic name

亦称半俗名。多见于杂环化合物的命名。名称由俗名及系统名相结合而得。例如：



2－甲基呋喃　　2－乙基吗啉

以上两个化合物的名称中：呋喃和吗啉是音译的，而甲基和乙基的序号是根据系统命名法的原则确定的。

(25) von Baeyer 命名法 von Baeyer nomenclature

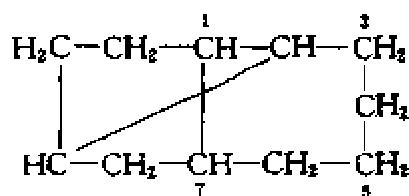
是关于二环化合物的命名原则。因它是由 von Baeyer 提出，故得此名。这些原则即现行 IUPAC 命名法中有关二环化合物的命名原则。所不同的是：von Baeyer 命名法中关于方括号内数字顺序是由小到大排列，现行的 IUPAC 法将方括号内数字顺序改为由大到小。例如，将二环[1.2.3]辛烷改为二环[3.2.1]辛烷。

(26) 桥环化合物的命名 nomenclature of bridged ring compound

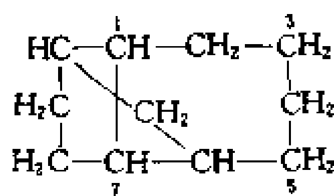
简单桥烷的命名按下列步骤进行：

①确定环数：桥烷的环数等于将此化合物切成开链烃所需切割的次数。切割两次为二环，切割三次为三环。命名时将确定的环数写在母体烷烃名称的前面。

②选择主环：主环应包含尽可能多的碳原子，而且必须有两个碳原子作为主桥的桥头。例如：



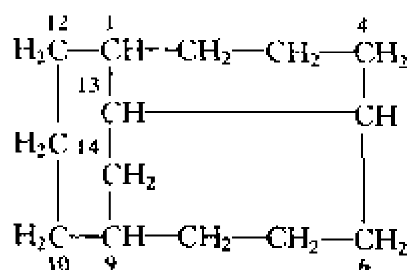
(Ⅰ)



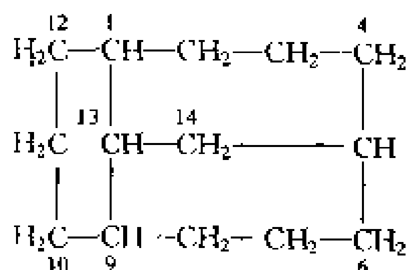
(Ⅱ)

(Ⅰ)、(Ⅱ)为同一化合物，(Ⅰ)的主环有11个碳原子，(Ⅱ)的主环是10个碳原子。按规定(Ⅰ)式为正确写法。

③选择主桥：一个分子中可以有几个桥，选择主环内最长的桥作为主桥，其它的为次桥。当最长桥有两个或两个以上时，则以较对称地分割主环的桥为主桥。例如：



(Ⅲ)

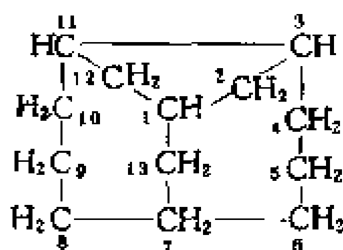


(Ⅳ)

(Ⅲ)、(Ⅳ)为同一化合物。(Ⅲ)的主桥内有一个桥含两个碳原子，(Ⅳ)的主桥内有一个桥只含一个碳原子。故(Ⅲ)式为正确写法。

④编号：先将一个桥头碳原子定为1号，然后沿最长桥依次编号至另一个桥头碳原子，再沿次长桥编至1号碳原子。以此类推，直至桥内碳原子全部编完。

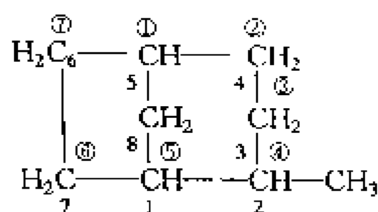
⑤写出全称：环数写在全称的最前面。再将主桥碳数、诸次桥碳数按由大到小的顺序，写在环数后面的方括号内，各数字间用下角圆点分开。以化学键直接相连的桥(称键桥)以"0"表示，并须在"0"的右上角注明键桥两端碳原子的编号(按从小到大的顺序，并用逗号分开)。最后写出参与成环的碳原子总数，按开链烃名称作为母体桥烃的名称。例如：



命名为：三环[5.5.1.0^{3,11}]十三烷

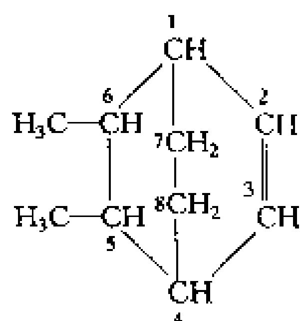
取代桥烷的命名原则同简单桥烷。但应使取代基的序号在所在桥的碳原

子编号中尽可能小。例如：



命名为：2－甲基二环[3.2.1]辛烷
而不称为：4－甲基二环[3.2.1]辛烷

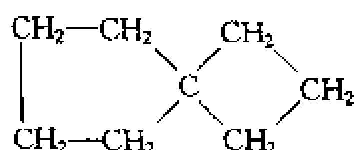
不饱和桥烃的命名在遵循前述原则前提下，使双键序号尽量小。例如：



命名为：5,6－二甲基二环[2.2.2]－2－辛烯

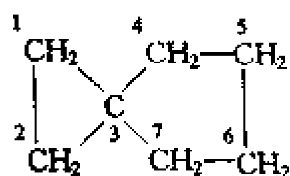
(27) 螺环化合物的命名 nomenclature of spiro－compound

简单螺环：根据整个分子中所含螺原子数确定螺、二螺、三螺等词头。参与成环的总原子数按开链烃名称作为母体烃名称写在最后。各螺环碳原子数(除螺原子外)按从小到大的顺序写在母体烃前面的方括号内，数字间用下角圆点隔开。例如：

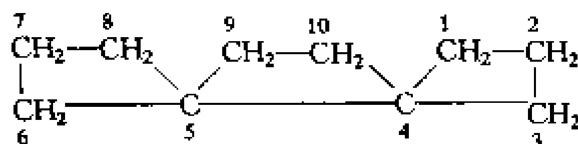


命名为：螺[3.4]辛烷

单螺环的编号是从螺原子相邻的、且是组成小环的一个碳原子开始，由小环经过螺原子到大环。多螺环从端螺原子相邻的小环上的一个碳原子开始，由较小的端环顺次编号，并尽量给螺原子以最小的编号。例如：

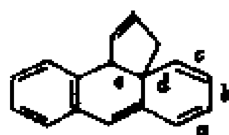


螺[2.4]庚烷



二螺[3.0.3.2]癸烷

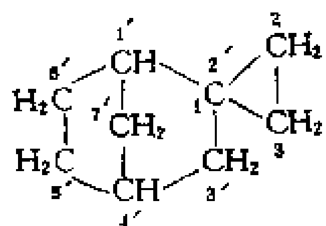
与稠环有关的简单螺环：含有螺原子的普通稠环，一般均按稠环命名。例如：



d 键和 e 键连接点的原子是螺原子

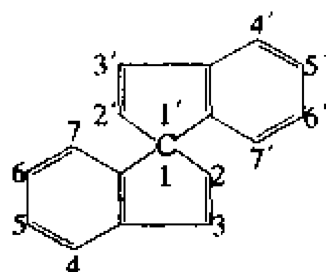
命名为：环戊烯并[4,3－e]－10,10a－二氢蒽

复杂的螺环：仍用螺、二螺等做词头，将各组分环名称用方括号括上，写在词头之后。各组分环名称之间，用各自原有的编号标出螺合的位次。第一组分环编号不加撇，第二组分环编号加一撇，若有第三组分环则加二撇，其它类推。例如：



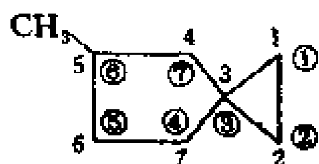
命名为：螺[环丙烷 1,2′-(1′,4′-亚甲基环己烷)]

两个相同的环组成的单螺环，常用词头螺双(spirobi)命名。各组分环维持其原编号，为避免混淆，一个加撇，一个不加撇。例如：



命名为：1,1′-螺双茚

取代螺环：在遵循上述原则的前提下，使取代基编号尽量小。例如：



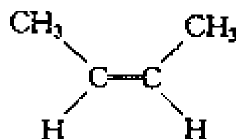
命名为：5-甲基螺[2.4]庚烷

而不称为：6-甲基螺[2.4]庚烷

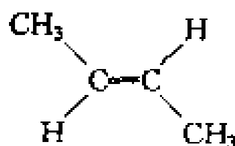
(28) 顺反异构的命名 nomenclature of cis-trans isomer

包括开链双键化合物和环状化合物的顺反异构的命名。

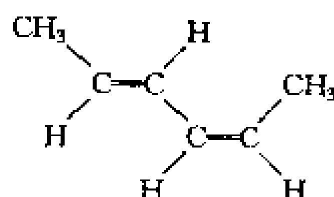
① 根据两个双键碳原子上所连相同的原子或基团彼此在双键同侧或异侧，分别命名为顺或反。例如：



顺-2-丁烯



反-2-丁烯

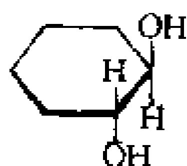


反，顺-2,4-己二烯

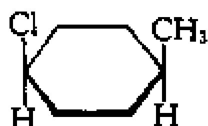
或顺，反-2,4-己二烯

②根据环状化合物1,2位、1,3位或1,4位碳原子上所连相同原子或基

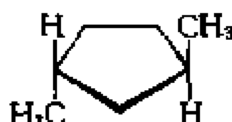
团在环平面的同侧或异侧，分别命名为顺或反。例如：



反－1,2－环己二醇

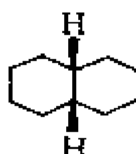


顺－1－甲基－4－氯环己烷

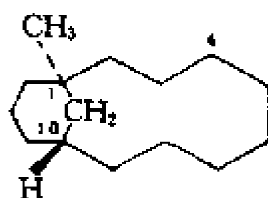


反－1,3－二甲基环戊烷

③稠环和桥环的顺反异构的确定原则同上。例如：



顺－十氢化萘

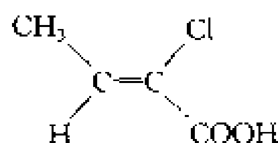


1－甲基－反－二环[8.3.1]十四烷

(29) $Z-E$ 标记法 $Z-E$ tagging method

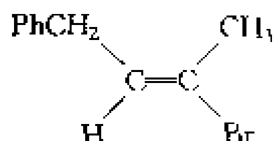
这种命名法是按照“次序规则”比较双键原子上所连的两个原子或基团哪一个优先，优先的原子或基团若处于双键的同侧称 Z 型（德文 zusammen），若处于双键的异侧则称 E 型（德文 entgegen）。命名时，Z 或 E 加圆括号，写在化合物名称前面。

①含一个碳碳双键化合物的命名。例如：



按次序规则－CH_3＞－H，－Cl＞－COOH

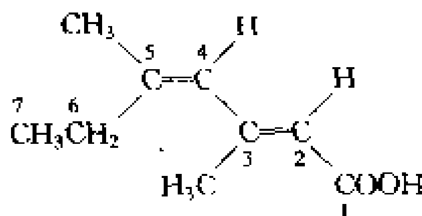
命名为：(Z)－2－氯－2－丁烯酸



按次序规则 $PhCH_2$－＞－H，－Br＞－CH_3

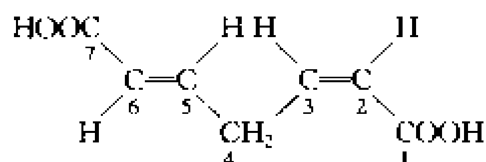
命名为：(E)－4－苯基－2－溴－2－丁烯

②化合物中含有一个以上双键时，每个双键都按次序规则确定 Z 或 E。命名时，Z，E 要加注双键位置的编号数字，并按编号小的在前、编号大的在后顺序写在化合物名称前面。例如：



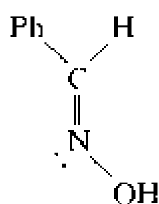
命名为：(2E,4Z)－3,5－二甲基－2,4－庚二烯酸

当多烯烃主链的编号在使双键编号尽量小的前提下，有两种可能时，规定编号由 Z 型双键一端起始。例如：

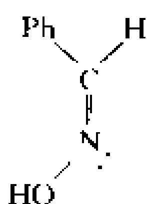


命名为：(2Z,5E)－2,5－庚二烯二酸

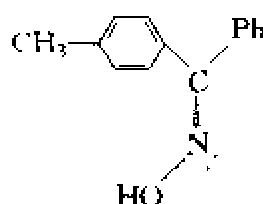
③含碳氮双键化合物的命名和含碳碳双键的相同。这类化合物含有 C=N 结构。按次序规则，孤对电子排在最后。例如：



(E)－苯甲醛肟

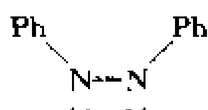


(Z)－苯甲醛肟

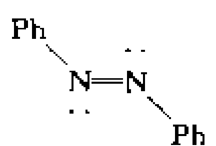


(Z)－4－甲基二苯酮肟

④含氮氮双键化合物的命名也是同样。例如：



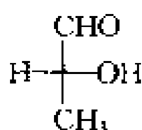
(Z)－偶氮苯



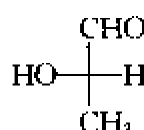
(E)－偶氮苯

(30) D－L 命名法 nomenclature of D－L

早期，D－L 构型是人为指定的。在甘油醛的 Fischer 投影式中，指定羟基在右侧的为 D 型，羟基在左侧的是 L 型。命名时，将 D 或 L 写在甘油醛名称前面。即



D－甘油醛



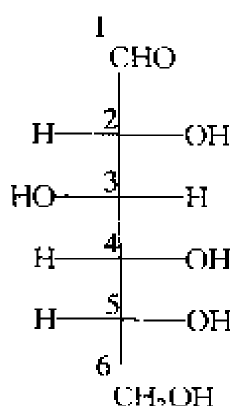
L－甘油醛

糖类、氨基酸、肽类及其衍生物就以甘油醛为基准，确定相应的构型。

糖分子中含有多个手性碳原子，其构型是以 Fischer 投影式中，序号最大的那一个手性碳原子(即距离最高氧化态[①]的碳原子最远的那一个手性碳原子)上羟基的位置来确定。和甘油醛一样，羟基在右侧的为 D 型，羟基在左侧

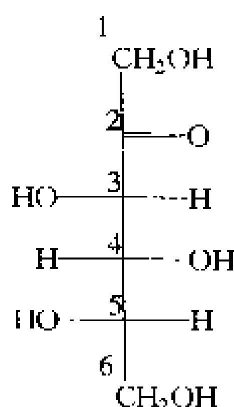
① 碳原子的氧化态依次降低次序：—COOH，—CHO，—CH_2OH，—CH_3。

的为L型。例如：



C-5 上羟基在右侧

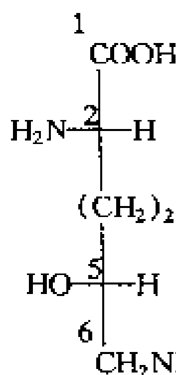
D-(+) 葡萄糖



C-5 上羟基在左侧

L-山梨糖

来自自然界的氨基酸，主要是 α-氨基酸(即 2-氨基酸)。因而，氨基酸的构型就以 Fischer 式中 α-碳原子上氨基在右侧或左侧确定 D 或 L。例如：



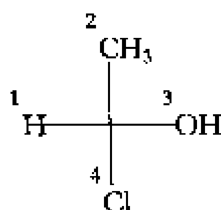
C-2 是连有氨基的手性碳原子，氨基在左侧为L型

命名为：L-赖氨酸

(31) *R*-*S* 标记法 *R*-*S* tagging method

R-*S* 法是分子中手性碳原子构型的标记和命名方法。*R* 是拉丁文 Rectus的缩写，意思是右；*S* 是 Sinister 的缩写，意思是左。命名的原则是：

①按次序规则将手性碳原子上所连的四个原子或基团编号，优先基团编号最大，依次减小。例如：

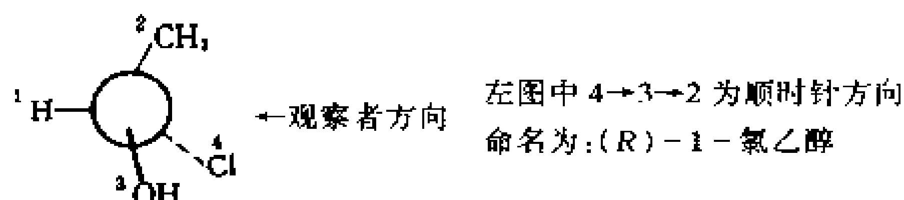


优先次序是：Cl＞OH＞CH_3＞H

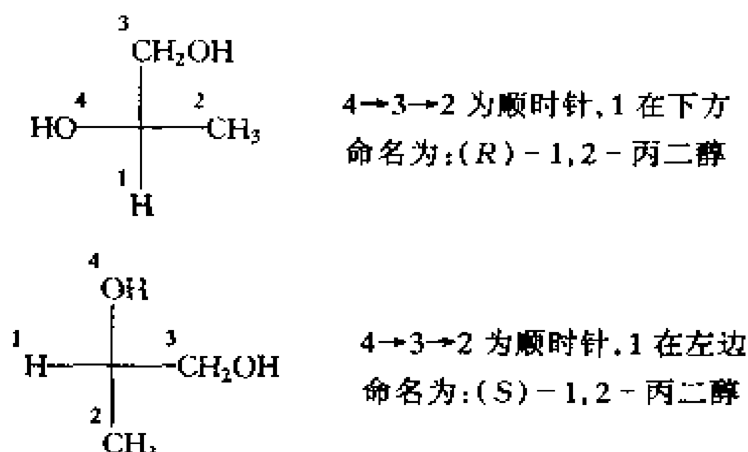
相应编号是：4→3→2→1

②*R*-*S* 的确定：ⓐ在立体模型中，将标 1 的基团放在距离观察者最远的位置，然后看其它三个基团排列的顺序，若 4→3→2 顺序是顺时针方向(即

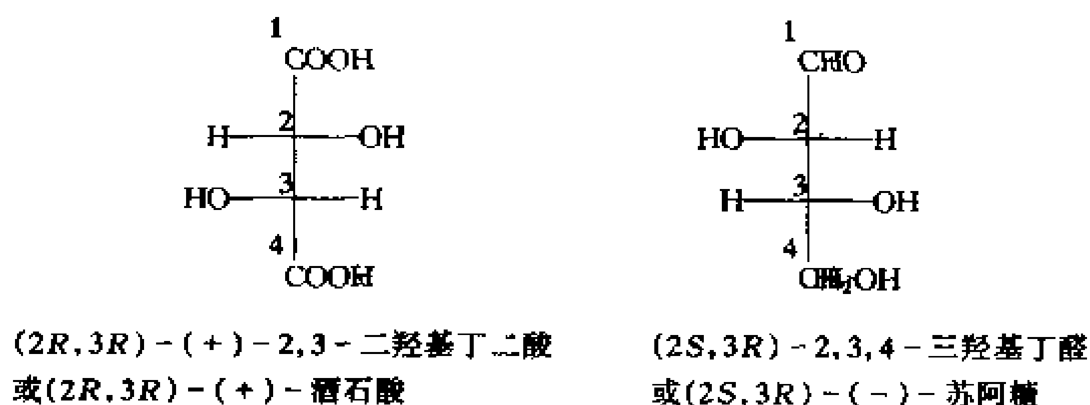
右转)就称为 R 型,若是反时针方向(即左转)则称为 S 型。例如:



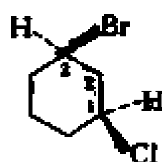
ⓑ在 Fischer 投影式中,标 1 的基团在竖键的上端(或下端)时,4→3→2 是顺时针方向为 R 型,反时针为 S 型。若 1 处于横键的左边(或右边)时,4→3→2 是顺时针方向为 S 型,反时针方向为 R 型。例如:



③命名顺序:将确定的 R 或 S 写在化合物名称的最前面,并用圆括号括上。若分子中有多个手性碳原子时,需在 R 或 S 前注明该碳原子的位次,彼此间用逗号隔开。例如:



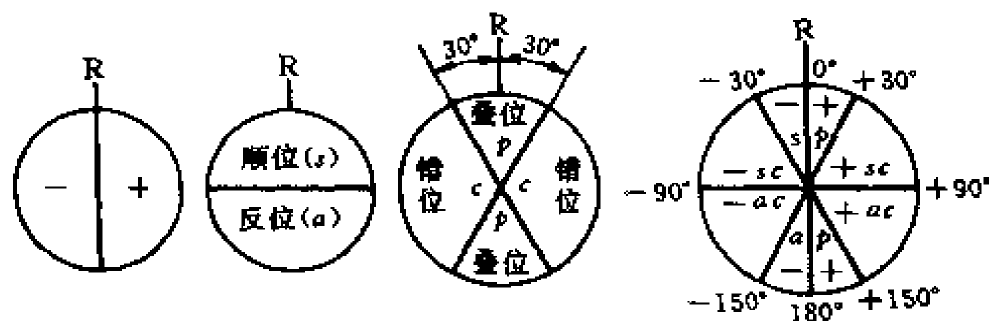
(2R,3R)-(+)-2,3-二羟基丁二酸　　(2S,3R)-2,3,4-三羟基丁醛
或(2R,3R)-(+)-酒石酸　　或(2S,3R)-(-)-苏阿糖



(1S,3R)-1-氯-3-溴环己烷

(32) 构象的命名 nomenclature of conformation

构象的命名是以 Newman 投影式为基础，根据碳碳单键的两个碳原子上分别连接的两个取代基的相对扭转角度所处的不同区域而定名的。扭转的角度以 θ 表示。顺时针方向旋转，θ 为正，反时针方向旋转，θ 为负。θ 小于 90° 为顺位(syn，符号 *s*)，大于 90° 为反位(anti，符号 *a*)，θ 在 0° ± 30° 和 180° ± 30° 时为叠位(periplanr，符号 *p*)，其它角度的位置为错位(chinal，符号 *c*)。下图中，R 是两个取代基之一，作为参考基团。



以 1,2-二氯乙烷为例，扭转角及相应构象的名称、符号见下表：

θ/(°)		0	±60	±120	180
构象名称	IUPAC 命名法	顺叠	顺错	反错	反叠
	普通命名法	全重叠	邻位交叉(顺交叉)	部分重叠	对位交叉(反交叉)
符号		*sp*	*sc*	*ac*	*ap*
空间构象					
全称(IUPAC)		顺叠-1,2-二氯乙烷	顺错-1,2-二氯乙烷	反错-1,2-二氯乙烷	反叠-1,2-二氯乙烷

当碳碳单键的两个碳原子上取代基不同时，根据以下规则选定取代基：①取代基都不相同时，按次序规则选定较优基团；②两个取代基相同时，选择第三个取代基；③三个取代基都相同时，采用最小扭转角。例如：

空间构象	构象名称及符号	规则	
		前方原子	后方原子
	顺错 *sc*	②	②
	反错 *ac*	②	②
	顺叠 *sp*	①	①
	反叠 *ap*	②	②
	顺错 *sc*	①	③

(33) 碳正离子的命名 nomenclature of carbocation

通常采用两种方法命名。

①以烃基名称命名：是在烃基的名称后面加上"正离子"即得全名。例如：



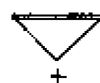
乙基正离子



苄基正离子



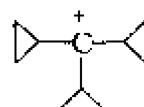
1－苯乙基正离子


环丙烯基正离子

②衍生物命名法：是以$^+CH_3$为母体，称为碳正离子，其它离子作为$^+CH_3$的衍生物来命名。例如：







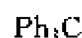
甲基碳正离子　　甲基苯基碳正离子　　三环丙基碳正离子

使用较普遍的是第①种命名法。

碳负离子的命名与碳正离子的命名相似。例如：





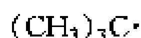


乙基负离子　　苄基负离子　　三苯甲基负离子

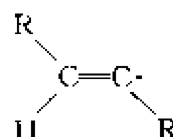
(34) 自由基的命名 nomenclature of free radical

有三种命名方法：①习惯命名法；②衍生物命名法；③系统命名法。具体方法参看碳正离子的命名词条。例如：









乙基自由基　　叔丁基自由基　　三苯甲基自由基　　反　1,2－二烷基乙烯自由基

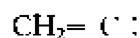
(35) 碳烯的命名 nomenclature of carbene

有两种方法。

①碳烯命名法：是以"CH_2"为母体称碳烯(亦称亚甲基或卡宾)，它的一个或两个氢原子被其它原子或基团取代后的产物称为某碳烯。此法使用最多。例如：









甲基碳烯　　二氯碳烯　　亚甲基碳烯　　乙氧羰基碳烯

②IUPAC 命名法：英文中以 ylidene 为词尾，中文称亚基。例如：





亚乙基　　亚异丙基

ethylidene　　isoproylidene

(36) 氮烯的命名 nomenclature of nitrene

氮烯的命名是以 HN：为母体，其它氮烯视为它的衍生物。通式是 RN：($R = H, F, Cl, Br, R, Ar, RCO, RSO_2$ 等)。例如：







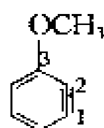


乙基氮烯　　苯基氮烯　　苯甲酰基氮烯　　芳磺酰基氮烯

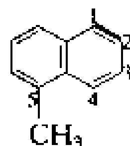
氮烯也叫氮宾或乃春(nitrene)。

(37) 苯炔的命名 nomenclature of benzyne

以苯炔为母体，环上有其它原子或基团取代时，看做苯炔的衍生物。命名时，注明取代基与“叁键”的相对位置。其它苯系芳炔的命名类同。例如：

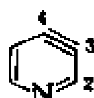


3-甲氧基苯炔



5-甲基萘炔

在非苯或杂环芳香体系中，也存在具有“苯炔叁键”的类似物。命名时，母体化合物名称前须加“去氢”二字。必要时，用数字注明“叁键”碳原子的编号。例如：



3,4-去氢吡啶

(38) 正 normal

表示链异构的形容词。直链烃以及官能团位于直链烃末端的化合物命名时，在名称前冠以正字。有时省略。例如：



正丁烷



正丁醇



正丁醛



6-氨基(正)己酸



正丁基

(39) 异 iso-

表示链异构的形容词。通常指直链结构的末端带有两个甲基的特定结构。命名时，称为异××。例如：



异戊烷



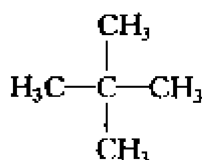
异丙醇



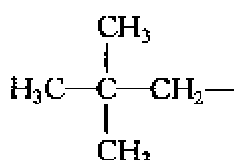
异丁酸异丙酯

(40) 新 neo-

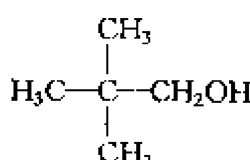
表示链异构的形容词。专指具有叔丁基结构的，含有5~6个碳原子的链烃化合物。例如：



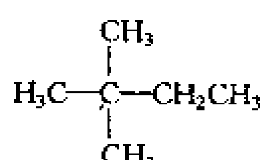
新戊烷



新戊基



新戊醇

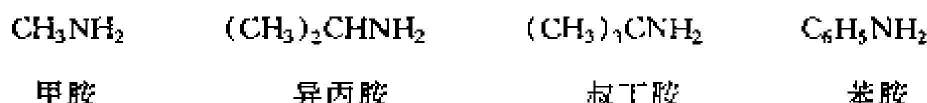


新己烷

(41) 伯 primary

表示链异构或碳原子不同取代程度的形容词。只与一个碳原子相连的碳原子称为伯碳原子(也称一级碳原子,用1°表示),与伯碳原子相连的氢原子称为伯氢原子。如 $\overset{1}{C}H_3CH_2\overset{3}{C}H_3$ 中,C-1,C-3 为伯碳原子;与 C-1,C-3 相连的氢原子为伯氢原子。

一个伯氢原子被羟基、卤素或硝基取代的衍生物,分别称为伯醇、伯卤化物和伯硝基化合物。例如,$CH_3CH_2CH_2OH$ 即为伯醇。但在胺的命名中,有所不同,氨分子中的一个氢原子被烃基取代为伯胺,例如下列化合物都为伯胺:



(42) 仲 secondary

表示链异构或碳原子不同取代程度的形容词。与两个碳原子相连的碳原子称为仲碳原子(也称二级碳原子,用2°表示),与仲碳原子相连的氢原子称为仲氢原子。如 $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H_3$ 中,C-2 即为仲碳原子;与 C-2 相连的氢原子称仲氢原子。

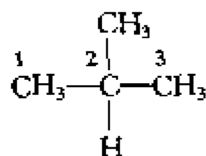
一个仲氢原子被羟基、卤素或硝基取代的衍生物,分别称为仲醇、仲卤化物和仲硝基化合物。例如,$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ 称为仲丁醇。

在胺的命名中,氨分子中两个氢原子被烃基取代的称为仲胺。例如下列化合物都为仲胺:



(43) 叔 tertiary

表示链异构或碳原子不同取代程度的形容词。与三个碳原子相连的碳原子称为叔碳原子(也称三级碳原子,用3°表示),与叔碳原子相连的氢原子称为叔氢原子。如在下列化合物中,C-2 即为叔碳原子;与 C-2 相连的氢原子称叔氢原子。



叔氢原子被羟基、卤素或硝基取代的衍生物,分别称为叔醇、叔卤化物和叔硝基化合物。例如,$(CH_3)_3COH$ 即为叔丁醇。

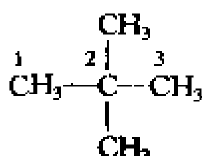
氨分子中三个氢原子都被烃基取代的，在胺的命名中称为叔胺。例如：



三乙胺

(44) **季** quaternary

表示链异构或碳原子不同取代程度的形容词。与四个碳原子相连的碳原子称为季碳原子(也称第四碳原子，用4°表示)，如在下列化合物中，C－2 即为季碳原子。



而在 NH_4^+ 离子中的四个氢原子都被烃基取代的，相应称为季铵离子。例如：



氯化三甲基苄基铵

(季铵盐)

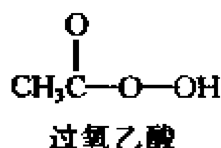


氢氧化四甲基铵

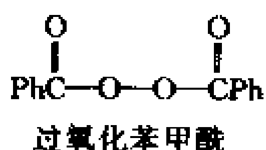
(季铵碱)

(45) **过** per

有机化合物分子中存在—O—O—键(过氧键)的，命名时表示此种过氧键所用的介词。例如：



过氧乙酸



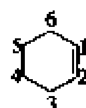
过氧化苯甲酰

(46) **烯丙位** allyl position

在丙烯分子中，与双键碳原子相连的那个碳原子(即 α－碳原子)位置称为烯丙位。如 $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H\overset{3}{C}H_3$ 中的 C－3 位即为烯丙位。在其它不饱和脂肪烃、脂环烃分子中，与不饱和键碳原子相连的碳原子位置亦为烯丙位。如(Ⅰ)中 C－1，C－4 位和(Ⅱ)中 C－3，C－6 位均为烯丙位。



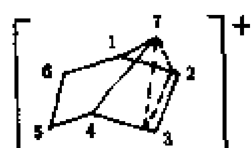
(Ⅰ)



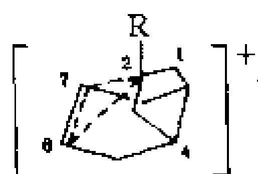
(Ⅱ)

(47) **高烯丙位** nomo-allylic position

在烯烃分子中，比烯丙位更远位置的碳原子称高烯丙位(或同烯丙位)。如 $CH_3(CH_2)_nCH{=}CH_2$ 中 CH_3 位即为高烯丙位(构造式中 $n \geqslant 1$)。下列(Ⅰ)中C－7和(Ⅱ)中C－2都为高烯丙位。



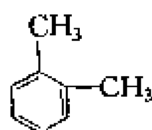
(Ⅰ)



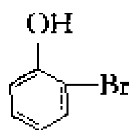
(Ⅱ)

(48) **邻位** ortho position

在苯的二元取代物中，把两个相邻碳原子上取代基的相对位置称为邻位。常用拉丁字头 *o*－(ortho)表示。例如：



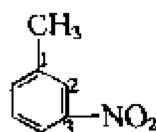
邻二甲苯或 *o*－二甲苯



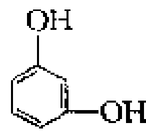
邻溴苯酚或 *o*－溴苯酚

(49) **间位** meta position

在苯的二元取代物中，1,3－两个碳原子上取代基的相对位置称为间位。常用拉丁字头 *m*－(meta)表示。例如：



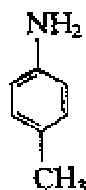
间硝基甲苯或 *m*－硝基甲苯



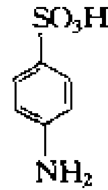
间苯二酚或 *m*－苯二酚

(50) **对位** para position

在苯的二元取代物中，1,4－两个碳原子上取代基的相对位置称为对位。常用拉丁字头 *p*－(para)表示。例如：



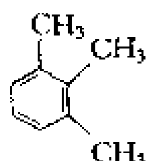
对甲苯胺或 *p*－甲苯胺



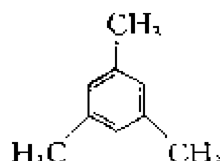
对氨基苯磺酸或 *p*－氨基苯磺酸

(51) **连位** vicinal

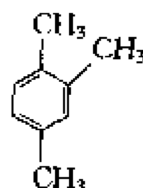
在苯的三元取代物中，三个取代基的相对位置一般用编号数字表示。当三个取代基相同时，则常用"连"(vic)、"均"(sym)、"偏"(unsym)作为词头表示。例如：



连三甲苯
或1,2,3－三甲苯



均三甲苯
或1,3,5－三甲苯



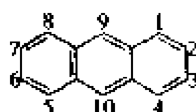
偏三甲苯
或1,2,4－三甲苯

(52) **苄基位** benzyl position

与芳环直接相连的那个碳原子(即 α－碳原子)位置称为苄基位。例如，$PhCH_3$中的甲基碳原子；$PhCH_2CH_3$ 中的亚甲基碳原子均为苄基位。

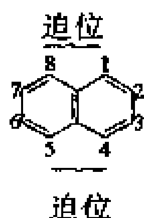
(53) **中位** central position

蒽分子中的9位，10位称为中位。

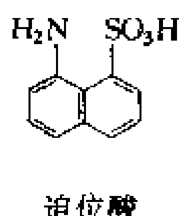


(54) **迫位** peri position

在稠环化合物中，与共用碳原子相邻的不同环上的两个碳原子所处的位置称为迫位。例如，萘分子中的1,8位和4,5位均是迫位。又如，8－氨基－1－萘磺酸俗称迫位酸。



迫位



迫位酸

(二) 有机化合物分子轨道理论、化学键

(1) **化学键** chemical bond

在分子中，原子或基团相互结合的强吸引力叫做化学键。化学键分为：离子键、共价键和金属键。

通过价电子转移而形成的带有相反电荷的离子间，由于静电吸引而形成

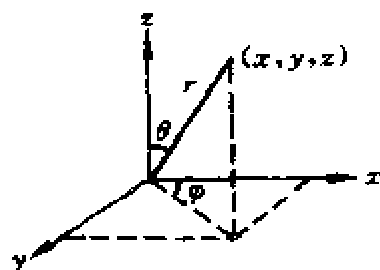
的化学键叫做离子键。例如钠原子和氯原子反应时，钠给出一个电子形成 Na^+ 离子，氯得到一个电子形成 Cl^- 离子，这两个正、负离子（Na^+ 和 Cl^-）由静电吸引（离子键）而形成氯化钠晶体（Na^+Cl^-）。

带有单个电子的两个原子，通过电子对的共用形成的化学键叫做共价键。例如，碳原子用四个价电子分别与四个氢原子的价电子共用（共价键）而形成甲烷分子。由一个原子提供一对电子形成的共价键叫做配位键，用箭号"→"表示，箭头指向接受电子的原子。例如氧化三甲胺，其构造式是 $(CH_3)_3N\rightarrow O$，其中氮与氧所共有的一对电子完全是由氮所供给的。

金属原子的最大特征是外层价电子很容易失去，形成正离子和自由电子。这些自由电子不是固定在某一金属离子附近，而是在离子晶格中自由运动。由于自由电子不停地运动，而将金属的原子或离子连接在一起所形成的化学键叫做金属键。

(2) 原子轨道 atomic orbital

描述原子中单个电子运动状态的波函数叫做原子轨道。例如氢原子，若将原子核定为坐标原点，则单个电子在空间运动状态可由正交坐标系 x, y, z 或球极坐标系 r, θ, φ 来确定。



那么，描述该电子在空间运动状态的波函数，即原子轨道，可用 $\phi(x, y, z)$ 或 $\phi(r, \theta, \varphi)$ 来表示。

Schrödinger 方程是描述微观物体运动的方程。用 Schrödinger 方程求解氢原子中电子运动状态时，得到 n, l, m 三个量子数，它们之间的关系为：

$$n = 1, 2, 3 \cdots$$

$$l = 0, 1, 2 \cdots n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l$$

这样，氢原子中电子可能的运动状态只有如下组合：

$n=1$	$l=0$	$m=0$	1s 轨道
$n=2$	$l=0$	$m=0$	2s 轨道
	$l=1$	$m=0$	2p 轨道
		$m=\pm 1$	2p 轨道

每一种组合代表电子的一种运动状态，即一个原子轨道。将这种结论类推到其它多电子的原子中，可得到各种原子的原子轨道。原子轨道概念是量子力学处理氢原子的成果之一。

(3) 分子轨道 molecular orbital

描述分子中单个电子运动状态的波函数叫做分子轨道。在原子中电子围绕单核运动。当原子组成分子时，原来在原子轨道上运动的电子即转入分子中，并围绕多核运动，从而使原来属于个别原子的电子属于整个分子，形成了多电子围绕多核运动。为了简化，常近似地把每个电子看成是在组成分子的所有原子核和其余电子所构成的势场中运动，而且把其余电子所形成的势场近似地看做叠加在所有核组成的势场之上的平均场来处理。这样，多电子就简化成了单电子，就可用单电子波函数描述该电子在整个分子中的运动状态。这个单电子波函数就是分子轨道。

分子轨道除电子的运动遍及分子中所有的原子外，它和原子轨道并无本质的区别。分子轨道总是多中心的，原子轨道总是单中心的。

(4) 分子轨道理论 molecular orbital theory

分子轨道理论是描述共价键形成的一种理论。其要点是：

①在分子中任何电子可看成是在所有核和其余电子所构成的势场中运动，描述分子中单个电子运动状态的波函数称为分子轨道。

②分子轨道可表示为原子轨道的线性组合。若 $\phi_1, \phi_2 \cdots \phi_n$ 表示原子轨道，则分子轨道 ψ_{ir} 可表示为：

$$\psi_{ir} = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \cdots + c_{in}\phi_n$$

$$= \sum_{r=1}^{n} c_{ir}\phi_r \qquad i = 1, 2 \cdots n$$

$c_{i1}, c_{i2} \cdots c_{in}$ 分别代表原子轨道 $\phi_1, \phi_2 \cdots \phi_n$ 组成分子轨道 ψ_{ir} 时的组合系数。

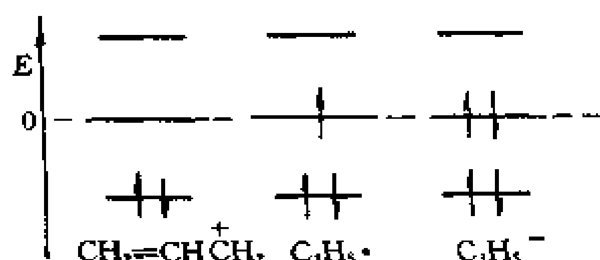
③对应于每个分子轨道有一相应的能量。分子的总能量等于被电子占据的分子轨道能量的总和。

④分子中的电子根据 Pauli 原理和 Hund 规则填充到分子轨道上。每个分子轨道上至多能容纳两个电子，这两个电子自旋必须反平行。对于能量相等的分子轨道，电子将尽可能占据不同的轨道，且自旋平行。

(5) 成键轨道 bonding orbital

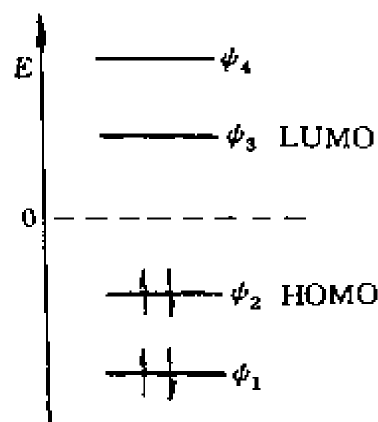
原子组成分子时，原子轨道线性组合成分子轨道。n 个原子轨道线性组合成 n 个分子轨道，即组合前后轨道数不变。组成的分子轨道的能量若低于原子轨道的能量，则该分子轨道叫做成键轨道；若高于原子轨道的能量叫做反键轨道；若等于原子轨道的能量叫做非键轨道。例如，烯丙基正离子、自由基

和负离子，其成键轨道、反键轨道和非键轨道可表示如下：



(6) 最高占有分子轨道 highest occupied molecular orbital (HOMO)

原子轨道线性组合成分子轨道。分子轨道可分为成键轨道、反键轨道和非键轨道。每一个分子轨道都与一个确定的能值相对应，有能量高的分子轨道，也有能量低的分子轨道。分子中的电子根据 Pauli 原理和 Hund 规则填入到分子轨道中，每个分子轨道最多只能容纳两个自旋反平行的电子。那么，在电子占有的分子轨道中，能量最高的分子轨道叫做最高占有分子轨道(HOMO)。在电子未占有的分子轨道中，能量最低的分子轨道叫做最低未占有分子轨道(LUMO)。例如，1，3－丁二烯分子中的四个 p 轨道线性组合成四个分子轨道，其能级分布和电子填充如下图所示：



ψ_2 为最高占有分子轨道，即 HOMO。ψ_3 为最低未占有分子轨道，即 LUMO。

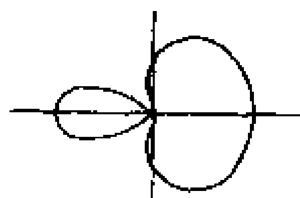
(7) 前线轨道 frontier molecular orbital

分子轨道中，最高占有分子轨道和最低未占有分子轨道统称为前线轨道。处在前线轨道中的电子就像原子轨道中的价电子一样是化学反应中最活泼的电子，是有机化学反应的核心。

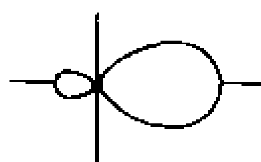
(8) 原子轨道杂化 hybridization of atomic orbital

由一个原子的不同类型的原子轨道重新组合叫做原子轨道杂化，这种重新组合成的新的原子轨道叫做杂化轨道。例如，碳原子用一个 s 轨道、三个 p 轨道"混合然后均分"(即杂化)组成四个等同的 sp^3 杂化轨道，每一个 sp^3 杂

化轨道包含$\frac{1}{4}s$成分和$\frac{3}{4}p$成分。sp^3杂化轨道的形状为一头大，一头小。



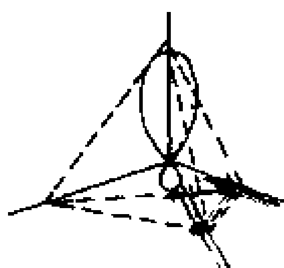
（Ⅰ）sp^3杂化轨道形状



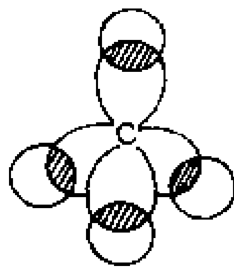
（Ⅱ）把sp^3轨道的两瓣简化为一瓣大一瓣小

sp^3杂化轨道图

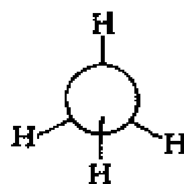
在碳原子中，四个sp^3杂化轨道在空间的分布为大头的一瓣指向正四面体的四个角顶。四个氢原子的s轨道沿着四面体的四个角顶方向与碳原子的sp^3杂化轨道大头的一瓣重叠，形成四个C—H单键以构成甲烷分子CH_4。



（Ⅰ）C原子的四个sp^3轨道在空间的分布



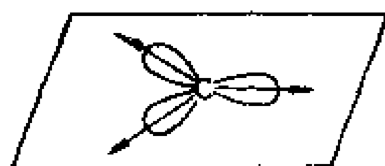
（Ⅱ）C原子的四个sp^3轨道与四个H原子的s轨道重叠



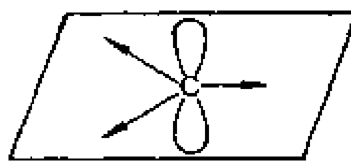
（Ⅲ）CH_4的四个C—H键

CH_4分子的形成图

在乙烯分子中，每个碳原子用一个s轨道、二个p轨道"杂化"形成三个等同的sp^2杂化轨道。每一个sp^2杂化轨道包含$\frac{1}{3}s$成分和$\frac{2}{3}p$成分。sp^2杂化轨道的形状与sp^3杂化轨道类似。在碳原子中这三个sp^2杂化轨道的对称轴在同一平面上，互成120°角，大头一瓣指向正三角形的三个角顶。碳原子上另一个未杂化的p_z轨道垂直于sp^2杂化轨道对称轴所在的平面。



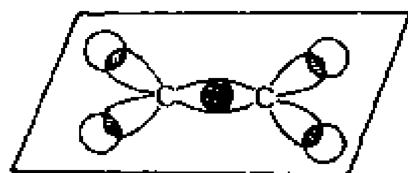
（Ⅰ）C原子的三个sp^2轨道在空间的分布



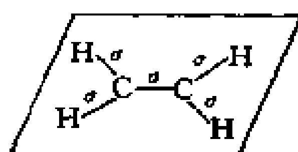
（Ⅱ）C原子未杂化的p_z轨道

C原子的sp^2轨道和p_z轨道图

两个碳原子各用一个 sp^2 杂化轨道沿着对称轴方向"头顶头"重叠形成 C—C σ 键；每个碳原子各用两个 sp^2 杂化轨道与四个氢原子的 s 轨道重叠形成四个 C—H σ 键。这六个原子和五个 σ 键的键轴在同一平面内。



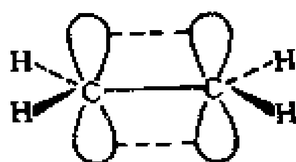
（Ⅰ）两个 C 原子 sp^2 轨道之间以及与 H 原子的 s 轨道之间的重叠



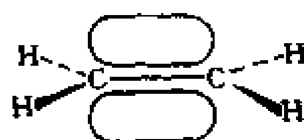
（Ⅱ）乙烯分子中的 σ 键

乙烯分子中的 σ 键图

两个碳原子上的未杂化的 p_z 轨道从侧面重叠，形成 π 键构成乙烯分子。



（Ⅰ）两个 p_z 轨道"肩并肩"重叠



（Ⅱ）π 键

乙烯分子中的 π 键图

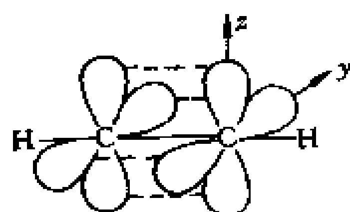
在乙炔分子中，每个碳原子用一个 s 轨道、一个 p 轨道"杂化"形成两个等同的 sp 杂化轨道。每一个 sp 杂化轨道包含 $\frac{1}{2}$ s 成分和 $\frac{1}{2}$ p 成分。sp 杂化轨道的形状与 sp^3 杂化轨道类似。在碳原子中两个 sp 杂化轨道的对称轴互成 180°角。两个碳原子各用一个 sp 杂化轨道相互重叠形成 C—C σ 键；每个碳原子各用一个 sp 杂化轨道与氢原子的 s 轨道重叠形成 C—H σ 键，构成乙炔分子骨架。每个碳原子上各余下两个未杂化的 p 轨道，这两个 p 轨道相互垂直。两个碳原子上相互平行的 p 轨道，侧面重叠形成两个相互垂直的 π 键，构成了乙炔分子。



（Ⅰ）C 原子的两个 sp 轨道在空间的分布



（Ⅱ）两个 C 原子 sp 轨道之间，以及与 H 原子的 s 轨道之间的重叠（C—C 和 C—Hσ 键）



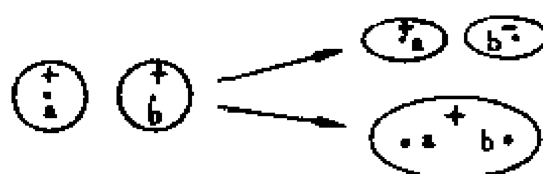
(Ⅲ)乙炔分子中的 π 键

乙炔分子中的 σ 键和 π 键图

(9) σ 键 σ bond

原子轨道线性组合成分子轨道。分子轨道根据能量高低及电子云是否重叠，可分为成键轨道和反键轨道。根据原子轨道重叠方式及分子轨道形状又可将分子轨道分为 σ 轨道和 π 轨道。

原子 a 和 b，若以 ns 轨道组合成分子轨道，则分子轨道的形状及能量高低如下图所示：



原子轨道　　分子轨道

ns 原子轨道组合成的分子轨道图

原子 a 和 b，若以 np_x 原子轨道沿 x 轴方向重叠，组合成分子轨道，则分子轨道的形状及能量高低如下图所示：



原子轨道　　分子轨道

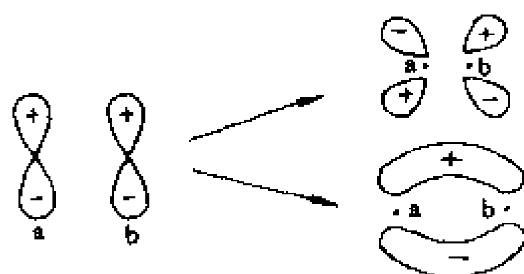
np_x 轨道组合成的分子轨道图

这些由 a 和 b 两原子的 ns 轨道或 np_x 轨道组合成的分子轨道，不论是能量低的成键轨道或能量高的反键轨道，其轨道电子云分布，对连接 a，b 二核的键轴来说其形状均呈圆柱形对称，这样的分子轨道称为 σ 轨道。其中成键的 σ 分子轨道用 σ 来表示，反键的 σ 分子轨道用 σ^* 表示。当电子处于成键的 σ 轨道上时，则相同位相的原子轨道重叠，两核间的电子云密度大，分子轨道能量

低，这样构成的键称为 σ 键。

(10) **π 键** π bond

原子 a、b 的原子轨道 p_y 及 p_z 沿着 x 轴方向接近，相互平行的两个原子的原子轨道 p_y 和 p_y 或者 p_z 和 p_z 进行侧面"肩并肩"地重叠，组合成成键轨道和反键轨道。这两个分子轨道的形状和能量如下图所示：



原子轨道 p_y　　　　　　分子轨道

p_y 轨道沿 x 轴重叠形成的分子轨道图

这两个分子轨道不论是成键轨道或反键轨道，其轨道电子云的分布对 a—b 键轴来说均不是圆柱形对称的，而是分布在 a—b 键轴的上下两方。中间有一个对称面(此平面通过 a—b 键轴且垂直纸面)，在此平面上电子云密度为零(这种平面称为节面)。电子云这样分布的分子轨道称为 π 轨道。成键的 π 轨道用 π 表示，反键的 π 轨道用 π^* 表示。电子处于成键的 π 轨道时，两个位相相同的原子轨道进行侧面重叠，在 a—b 键轴上下两方电子云密度大，分子轨道能量降低，形成了 π 键。

(11) **价键理论** valence bond theory

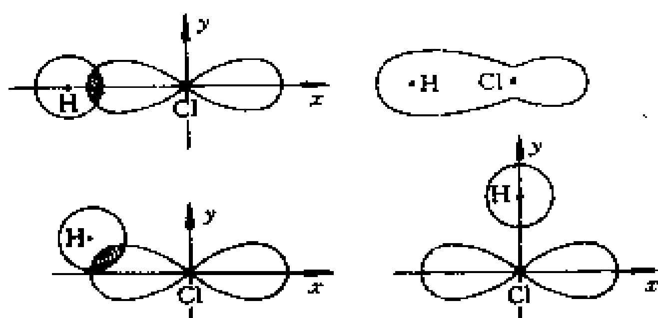
价键理论简称为 VB 理论。它的核心是：两个含有单个电子的原子，若它们电子的自旋方向相反，则通过电子的配对，在这两个原子间形成一个共价键。因而价键理论又称为电子配对理论。其要点如下：

①原子 a 和 b 分别含有一个未成对电子，且自旋方向相反，则可相互配对形成共价单键。若各含有两个或三个未成对的电子，则两两配对形成共价双键或叁键。

②若原子 a 有多个未成对电子，原子 b 有单个未成对电子，当它们的自旋方向相反时，则原子 a 可与多个原子 b 形成多条共价单键，例如 H_2O。一个原子所能形成共价键的数目是一定的，即原子中未成对的电子数等于原子所能形成的共价键的数，这就是共价键的饱和性。

③s 轨道是球形对称的，p 和 d 轨道在空间都有确定的取向。s 轨道重叠形成共价键没有方向性要求。p 和 d 轨道必须沿着某一确定的方向才会有最

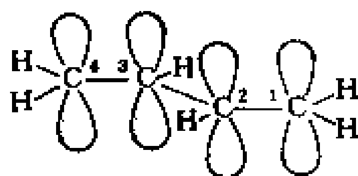
大重叠，才能形成稳定的共价键。这是共价键的方向性。例如H—Cl分子的形成，只有H原子的1s轨道沿x轴与Cl原子的$3p_x$轨道重叠，才能达到最大重叠，形成稳固分子；而沿另一方向或y轴方向则重叠很少或不能重叠，都不能形成稳固的分子。



s和p轨道的三种重叠情形图

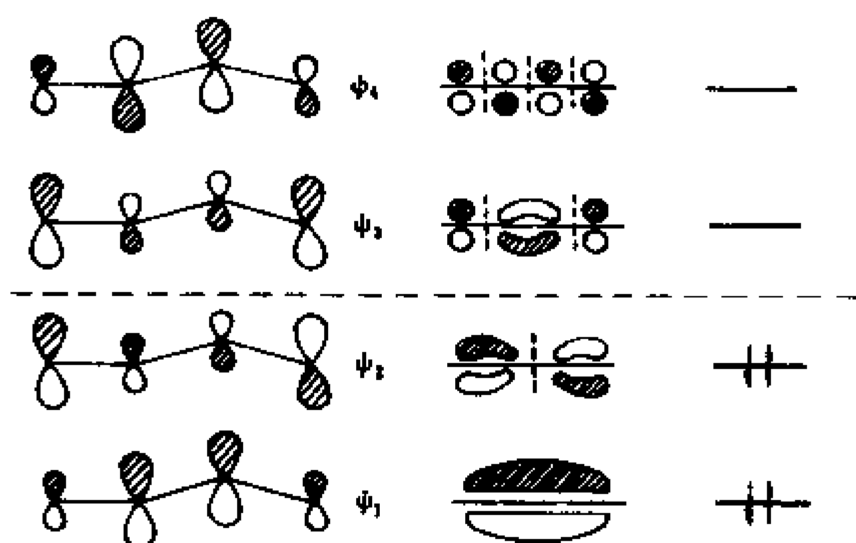
(12) 共轭π键 conjugated π-bond

包含三个或三个以上原子的π键叫做共轭π键或大π键。例如在1,3-丁二烯分子中，实验测定，四个C原子和六个H原子都在同一个平面内，其键角C═C—C为122°，键角C═C—H为125°，C═C双键键长为0.134nm，C—C单键键长为0.148nm。由于所有键角都接近120°，所以C原子必须采用sp^2杂化轨道，构成三个C—C σ键和六个C—H σ键。此外每一个C原子剩余一个p轨道和一个p电子，这四个p轨道垂直于通过C原子核所在的平面，所以互相平行。如图所示：



结果是，不仅C-1与C-2原子、C-3与C-4原子的p轨道能够“肩并肩”地重叠，而且C-2与C-3原子的p轨道也能够“肩并肩”地重叠，使所有四个C原子的p轨道都“肩并肩”地重叠起来，形成一个包含四个原子、四个电子的共轭π键。

分子轨道理论指出：1,3-丁二烯分子中四个碳原子上的四个p轨道线性组合成四个分子轨道。下图是1,3-丁二烯的分子轨道及其能级图。



1,3－丁二烯的分子轨道及其能级示意图

从图中可知，ψ_1 分子轨道是由四个碳原子的 p 轨道同相重叠形成的。当有电子进占时，同相重叠的结果使原子核之间电子云密度加大，由于原子核对电子的吸引，使体系能量降低，形成稳定的化学键，所以 ψ_1 是成键轨道。ψ_2 分子轨道中，C1—C2，C3—C4 间原子轨道是同相重叠的，而 C2—C3 间原子轨道是异相重叠的，由于同相重叠的数目大于异相重叠数目，所以 ψ_2 也是个成键轨道。但与 ψ_1 相比，体系能量较高，是个弱的成键轨道。ψ_3 与 ψ_2 恰好相反，是个弱的反键轨道。ψ_4 分子轨道中任二个原子轨道间都是异相重叠，在两个原子核间电子云密度为零（两个原子间电子云密度为零的截面称为节面），由于原子核之间的排斥，使体系能量升高，不能形成化学键，是个反键轨道。

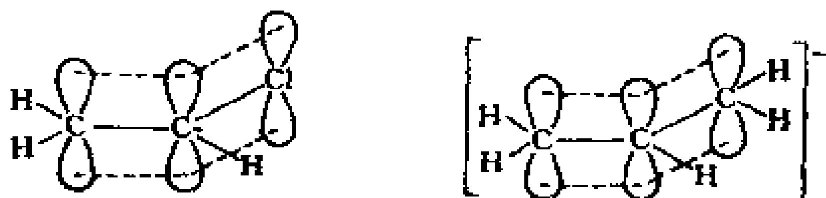
在基态，1,3－丁二烯分子中的四个 π 电子，两个占有 ψ_1，两个占有 ψ_2，它们分布在围绕四个碳原子的两个分子轨道中。这种围绕三个或三个以上原子的分子轨道称为离域分子轨道，由它们形成的化学键叫离域键。在 ψ_1 分子轨道中 C1—C2，C3—C4，C2—C3 间都起成键作用，因此形成一个很强的共轭 π 键。但在 ψ_2 分子轨道中 C1—C2，C3—C4 间起成键作用，而 C2—C3 间起反键作用，因而只能形成一个较弱的共轭 π 键。

根据 1,3－丁二烯分子中共轭 π 键的形成，可总结出共轭 π 键形成的条件。在三个或三个以上用 σ 键连接起来的原子之间，如果满足下列两个条件，就可形成共轭 π 键：①这些原子都在同一平面上；②每一个原子有一个 p 轨道且互相平行。

根据形成共轭π键的电子数等于、大于或小于原子数，可将共轭π键分为三种类形。

①正常共轭π键：电子数和原子数相等的共轭π键叫做正常共轭π键。例如1,3-丁二烯（CH_2═CH—CH═CH_2）、丙烯醛（CH_2═CH—CH═O）、丁二炔（CH≡C—C≡CH）分子中含有四个原子、四个电子的共轭π键。苯（ ）分子中含有六个原子、六个电子的共轭π键。

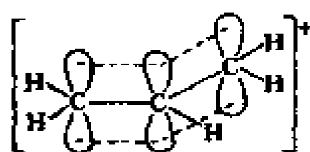
②多电子共轭π键：电子数大于原子数的共轭π键叫做多电子共轭π键。例如氯乙烯、烯丙基负离子，分子中含有三个原子、四个电子的共轭π键。



CH_2═CH—Cl 分子中多电子共轭π键　　CH_2═CH—CH_2^- 离子中多电子共轭π键

在 C═C 双键或 C≡C 叁键碳原子上连接含有孤对电子的原子（例如F,Cl,O,N等）的分子或离子，就含有这类多电子共轭π键。

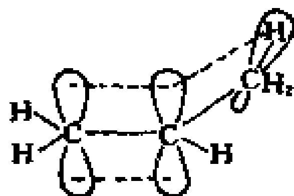
③缺电子共轭π键：电子数小于原子数的共轭π键叫做缺电子共轭π键。例如烯丙基正离子，含有二个电子、三个原子的共轭π键。



CH_2═CH—CH_2^+ 离子中缺电子共轭π键

在 C═C 双键或 C≡C 叁键碳原子上连接含有空轨道的原子的分子或离子就含有这类缺电子共轭π键。

④超共轭：除了上述三种类型的共轭π键外，还有一种共轭叫做超共轭。例如在丙烯分子中，CH_3 中的C—H键σ轨道与 C═C 双键的π轨道重叠就形成了σ-π共轭或称超共轭。



CH_2═CH—CH_3 分子中的超共轭

由于 CH_3 中 C—H σ 轨道与形成 π 键的 p 轨道并不平行，所以二者虽可以重叠，但重叠得很少。由于 C—C 单键可自由转动，$CH_3—CH═CH_2$ 分子中的三个 C—H 键 σ 轨道都有可能与 C═C 双键的 π 轨道重叠，参与超共轭。因此，$CH_3—CH═CH_2$ 分子有三个 C—H 键参与超共轭。

$CH_3—CH_2—CH═CH_2$ 分子中有二个 C—H 键参与超共轭。

$CH_3—CH═CH—CH_3$ 分子中有六个 C—H 键参与超共轭

含有共轭 π 键的分子叫做共轭分子。1,3－丁二烯就是共轭分子。它的构造，习惯上仍采用经典的构造式 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 来表示。

(13) 共轭效应 conjugative effect

由于形成共轭 π 键而引起的分子性质的改变叫做共轭效应。共轭效应主要表现在两个方面。

①共轭能：形成共轭 π 键的结果使体系的能量降低，分子稳定。例如 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 共轭分子，由于 π 键与 π 键的相互作用，使分子的总能量降低了，也就是说，$CH_2═CH—CH═CH_2$ 分子的能量比两个不共轭的 $CH_2═CH_2$ 分子的能量总和要低。所低的数值叫做共轭能。

有机化合物催化加氢所放出的能量叫做氢化热。测定有机化合物的氢化热，可以从实验上得到共轭分子的共轭能。

$CH_2═CH_2$ 分子中无共轭 π 键，共轭能定为零。实验测得 $CH_2═CH_2$ 的氢化热为 137.2kJ·mol^{-1}。



$$CH_2═CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3—CH_3 \qquad \Delta H = \ 137.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$CH_2═CH—CH═CH_2$ 的氢化热为 238.9kJ·mol^{-1}。



$$CH_2═CH—CH═CH_2 + 2H_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \qquad \Delta H = -238.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

则 $2\times137.2-238.9=35.5$(kJ·mol^{-1})就是 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 分子的共轭能。

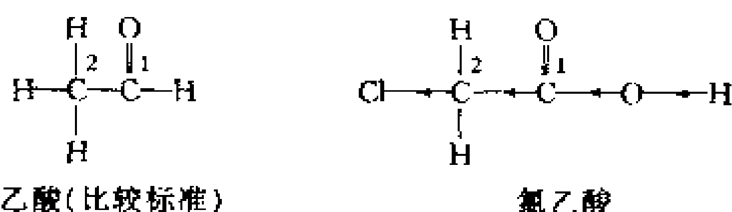
共轭分子的共轭 π 键常叫离域键，所以共轭分子的共轭能又叫离域能。

②键长：1,3－丁二烯分子中四个 π 电子两个占据 ψ_1，两个占据 ψ_2。将这两个成键的分子轨道叠加其结果就使 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 分子中两端 C1—C2，C3—C4 键的 π 电子云密度较大，所以 C1—C2，C3—C4 的键长接近于双键，中间 C2—C3 键的 π 电子云密度较小，所以 C2—C3 的键长介于双键和单键之间。其结果，使电子云的分布趋向均匀化。例如，实验测得，在 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 分子中，C—C 单键的键长为 0.148nm，比典型的 C—C

单键键长 0.154nm 短，比典型的 C═C 双键键长 0.134nm 长。

(14) 诱导效应 inductive effect

在分子中引进一个原子或原子团后，可使分子中电子云密度分布发生变化，这种变化不仅发生在直接相连部分，而且沿着分子链影响整个分子的电子云密度分布。这种因某一原子或原子团的极性，而引起分子中 σ 键电子云分布发生变化，进而引起分子性质变化的效应叫做诱导效应。例如，氯乙酸 ($Cl—CH_2CO_2H$) 的酸性 ($pK_a=2.86$) 比乙酸 (CH_3CO_2H) 的酸性 ($pK_a=4.74$) 强，就是由氯原子的诱导效应引起的。现以氯乙酸为例，说明氯原子的诱导效应。



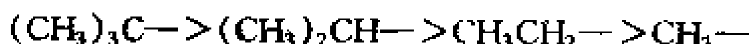
乙酸(比较标准)　　　　氯乙酸

氯原子的电负性(3.0)比氢原子的电负性(2.1)大，吸电子能力比氢原子强，所以，在氯乙酸分子中 Cl—C 键上 σ 电子向 Cl 原子方向"偏移"(偏移用 —←— 表示)，使 C-2 原子变得较正。氯原子的这种吸电子作用，通过 C-2 原子影响 C-1 原子，再通过 C-1 原子影响 O 原子，结果在氯乙酸分子中 O—H 键 σ 电子"偏向"O 原子，从而有利于氢原子的电离，酸性增强。显然，氯原子的诱导效应是吸电子的(−*I* 效应)。对于卤素，吸电子的诱导效应的顺序是



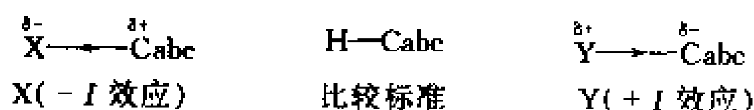
F＞Cl＞Br＞I

甲酸(H—COOH)的酸性($pK_a=3.77$)比乙酸(CH_3—COOH)的酸性($pK_a=4.74$)强，说明甲基的诱导效应与氯原子相反，是推电子的(+*I* 效应)。对于烷基，推电子的诱导效应的顺序是：



$(CH_3)_3C— > (CH_3)_2CH— > CH_3CH_2— > CH_3—$

在讨论原子或基团诱导效应方向时，都以 H 原子作为比较标准。一个原子或基团 X 取代了 H—Cabc 分子中的 H 原子后，如果 X—Cabc 分子中的Cabc 部分带了部分正电荷(常用 δ+ 表示)或正电荷增大，则 X 的诱导效应就是吸电子的(−*I* 效应)。相反，一个原子或基团 Y 取代了 H—Cabc 分子中的 H 原子后，如果 Y—Cabc 分子中的 Cabc 部分带了部分负电荷(常用 δ− 表示)或负电荷增大，则 Y 的诱导效应就是推电子的(+*I* 效应)。



X(−*I* 效应)　　　比较标准　　　Y(+*I* 效应)

诱导效应是以静电诱导方式沿着分子链由近而远地传递下去，在分子链

上不会出现正、负交替现象。而且，随着距离增加，诱导效应明显减弱。

(15) 电子效应 electronic effect

电子效应又叫极性效应。有机分子多是以共价键相结合的分子。由于组成分子的原子的电负性不同，对电子的吸引力亦有差异，故共价键的电子对不会均等地分布在两个原子之间，而是偏向于电负性较大的原子，使整个分子电子云分布不均匀。分子中电子云不均匀分布，势必产生正电荷中心和负电荷中心，从而引起有机分子具有不同类型的反应。这种由于电子云分布不均匀而引起分子性质的变化，叫做电子效应。电子效应分为诱导效应和共轭效应两类。

在 $CH_3CH_2—Br$ 分子中，由于溴原子的吸电子诱导效应，使 C—Br 键上的碳原子带部分正电荷。带了部分正电荷的碳正是亲核试剂进攻的核心。所以，$CH_3CH_2—Br$ 在乙醇－水溶剂中与 $0.01mol·L^{-1}$的 NaOH 溶液反应时，—Br被—OH 取代生成 CH_3CH_2OH。这是诱导效应对分子性质和化学反应的影响。

在 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 分子中，由于共轭效应，当与 Br_2 等进行亲电加成反应时，既发生 1，2－加成，生成 $CH_2BrCHBrCH═CH_2$ ，又发生 1，4－加成，生成 $CH_2BrCH═CHCH_2Br$ 。这是因为，当亲电试剂（例如 Br^+）进攻 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 时，生成活性中间体 $CH_2═CH—\overset{+}{C}H—CH_2Br$ 和 $\overset{+}{C}H_2—CH═CH—CH_2Br$ ，再与 Br^- 反应，则得到 1，2－加成和 1，4－加成产物。这是共轭效应对分子性质和产物构造的影响。

(16) 键能 bond energy

1 mol 双原子分子（气态）离解成原子（气态）时所吸收的能量叫做键能。例如，实验测定，在 25℃，1 mol H_2 分子（气态）离解为 H 原子时吸收的能量为 436kJ，则 $436kJ·mol^{-1}$为 H—H 键的键能。反之，在 25℃，H 原子（气态）互相结合成 1 mol H_2 分子（气态）时，所放出的能量也是 436kJ。

多原子分子（气态）完全离解成原子（气态）时所吸收的能量即为该分子所有共价键键能总和。如果这些共价键是同类型的，则每一个共价键键能即为键能总和除以共价键数。显然，对多原子分子来说，键能是个平均值。例如，1 mol CH_4（气态）完全离解成 C 原子（气态）和 H 原子（气态）时吸收的总能量为 1656.8kJ，则每一个 C—H 键的键能为 1656.8kJ/4 = 414.2kJ。1 mol $CH_3—CH_3$ 分子完全离解为 C 原子（气态）和 H 原子（气态）时所吸收的能量就是 1 个 C—C 单键和 6 个 C—H 键键能的总和。下表列出一些共价键的键能。

共价键的键能(单位:$kJ \cdot mol^{-1}$)

H	C	N	O	F	S	Cl	Br	I	
436.0	414.2	389.1	464.4	568.2	347.3	431.8	366.1	298.3	H
	347.3[1]	305.4[2]	359.8[3]	485.3[4]	272.0	338.9	284.5	217.6	C
		163.2		272.0		192.5			N
			196.6	188.3		217.6	200.8	234.3	O
				154.8					F
					251.0	255.2	217.6		S
						242.7			Cl
							192.5		Br
								150.6	I

① C═C 610.9, C≡C 836.8。

② C═N 615.0, C≡N 891.2。

③ C═O 736.4(醛),748.9(酮),803.3(二氧化碳)。

④在 CF_4 中。

(17) 键离解能 bond dissociation energy

分子中某一个给定的共价键断裂生成原子或自由基时,所吸收的能量叫做离解能。例如,在25℃,1 mol CH_4(气态)离解成 $CH_3\cdot$ 自由基(气态)和 $H\cdot$ 原子(气态)时所吸收的能量为439.3kJ。即 CH_4 分子中 $H_3C—H$ 键的离解能为 $439.3kJ \cdot mol^{-1}$。



$$CH_4(气) \longrightarrow CH_3\cdot(气) + H\cdot(气) \qquad \Delta H = 439.3kJ \cdot mol^{-1}$$

又如,在25℃,1 mol $CH_3—CH_3$(气态)离解为两个 $CH_3\cdot$ 自由基(气态)时,所吸收的能量为376.6kJ,则 $CH_3—CH_3$ 分子中 C—C 键的离解能为 $376.6kJ \cdot mol^{-1}$。



$$CH_3—CH_3\ (气) \longrightarrow 2CH_3\cdot(气) \qquad \Delta H = 376.6kJ \cdot mol^{-1}$$

显然,共价键的键能和离解能的涵义是不同的。对多原子分子来说,前者为平均值,后者指分子中某一个给定的共价键离解成原子或自由基时所吸收的能量。例如,甲烷离解成四个氢原子和一个气态碳原子吸收 $1661.9\ kJ \cdot mol^{-1}$ 能量,故一个 C—H 键的键能为 $415.5\ kJ \cdot mol^{-1}$。而甲烷分子中四个 C—H 键的离解能则分别为439.3,442,442和 $338.6\ kJ \cdot mol^{-1}$。下表列出一些共价键的离解能。

共价键的离解能(单位:kJ·mol⁻¹)

	H	F	Cl	Br	I	OH	NH_2	CH_3	C_6H_5	CN
CH_3—	439.3	460.2	355.6	297.1	238.5	389.1	355.6	376.6	426.8	510.5
CH_3CH_2—	410.0	451.9	334.7	284.5	221.8	382.8	343.1	359.8	410.0	493.7
$CH_3CH_2CH_2$—	410.0	447.7	338.9	284.5	221.8	384.9	343.1	361.9	410.0	489.5
$(CH_3)_2CH$—	397.5	445.6	338.9	284.5	223.8	389.1	343.1	359.8	401.7	485.3
C_6H_5—	464.6	527.2	401.7	336.8	272.0	464.4	426.8	426.8	481.2	548.1

(18) 键长 bond length

由共价键连接起来的两个原子的核间距离叫做共价键键长。例如,实验测得氢分子中两个氢原子的核间距离是0.074nm,即H—H键的键长为0.074 nm。同样,实验测得C—C单键键长为0.15nm, C═C 双键键长为0.13nm, C≡C 叁键键长为0.12nm。

CH_2═CH_2 分子中 C_{sp2}—H 键的键长为 0.1086nm,比 CH_3—CH_3 分子中 C_{sp3}—H 键的键长 0.1093nm 短。这表明,轨道杂化对 C—H 键键长的影响。C═C 双键比 C—C 单键短,除了因为前者中有一个 σ 键和一个 π 键,而后者中只有一个 σ 键外,也归因于前者 C 为 sp^2 杂化轨道,后者 C 为 sp^3 杂化轨道。C原子 sp^2 杂化轨道中 s 成分多,相应的键长就短。下表列出一些共价键的键长。

一些共价键的键长(单位:nm)

化合物	C—C	C═C	C≡C	C—H
CH_3—CH_3	0.1534			0.1093
CH_2═CH_2		0.1339		0.1086
CH≡CH			0.1205	0.1058
CH_3—CH═CH—CH_3	0.154	0.1339		
CH_3—C≡C—CH_3	0.147		0.120	0.109

(19) 键角 bond angle

分子中,同一个原子所形成的两个共价键之间的夹角叫做键角。例如,H_2O 分子中两个 O—H 键间的夹角为 104.5°,即 H_2O 分子的键角为 104.5°。CH_4 分子中两个 C—H 键间的夹角为 109.5°,即 CH_4 分子中的键角为 109.5°。

在乙烯分子中 C=C—H 键角接近 120°(碳原子为 sp^2 杂化),在乙炔分子中 C≡C—H 键角为 180°(C 原子为 sp 杂化)。由此可以看出,轨道杂化直接影响键角的大小。下表列出一些共价键的键角。

一些键角的实测数值

分子	键角/(°)	分子	键角/(°)
金刚石	C—C—C 109.5	$CH_3CH_2CH_3$	C—C—C 111.5
CH_4	H—C—H 109.5	$CH_2=C(CH_3)_2$	C=C—C 124.5
CCl_4	Cl—C—Cl 109.5	CH_3—C(H)=O	C—C=O 122
$CHCl_3$	Cl—C—Cl 112	HC≡CH	H—C≡C 180

(20) Schrödinger 方程

Schrödinger 方程又称波动方程。是描述微观粒子(例如原子中的电子)运动规律的方程。

微观粒子具有波动性和粒子性。表示波动性的波长 λ 或频率 ν 与表示粒子性的动量 p 或能量 E 可通过 Planck 常数 h 统一于一个式子中。即

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

$$E = h\nu$$

对于处于定态(能量固定的状态)的微粒,在有限空间运动时,其波动性可用沿 x 轴传播的平面简谐波函数 $\psi(x)$ 来描述。

$$\psi(x) = A\sin 2\pi\frac{x}{\lambda}$$

式中 A 为振幅。求 $\psi(x)$ 对 x 的二阶导数,可得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x)$$

对于一个微粒,将其总能量 E 与动能 T 及势能 V 之间的关系式 $E = T + V$,以及微粒的波粒二象性的关系式代入上式,则得

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

这就是微粒"一维运动的 Schrödinger 方程"。

推广到在三维空间中运动的粒子,其 Schrödinger 方程为:

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z)+V(x,y,z)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

式中 $\hbar=\frac{h}{2\pi}$; $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$,称为 Laplace 算符。

在 Schrödinger 方程中,ψ 称为粒子的波函数。$|\psi|^2$ 表示粒子的几率密度(即在单位体积中粒子出现的几率)。

对于 n 个粒子在三维空间运动的复杂体系,其 Schrödinger 方程为:

$$\left[\sum_{k=1}^{n}-\frac{\hbar}{2m_k}\nabla_k^2+V\right]\psi=E\psi$$

式中:$\nabla_k^2=\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$; $V(x_1,y_1,z_1\cdots x_k,y_k,z_k)$; $\psi(x_1,y_1,z_1\cdots x_k,y_k,z_k)$。

(21) 波函数 wave function

描述具有波粒二象性的微观粒子运动状态的函数叫做波函数。Schrödinger 方程是描述微观粒子运动规律的方程。解 Schrödinger 方程,就可得到这种波函数和对应的能量值。波函数是粒子的空间坐标 x,y,z 和时间 t 的函数,即 $\psi(x,y,z,t)$。对应一组 x,y,z,t 值,$\psi(x,y,z,t)$就表示微观粒子的任意一个状态。而波函数 $\psi(x,y,z,t)$绝对值的平方$|\psi(x,y,z,t)|^2$ 表示在时间 t 及空间(x,y,z)处的粒子几率密度。$|\psi|^2\mathrm{d}\tau$ 为体积元 $\mathrm{d}\tau$ 内粒子出现的几率。

(22) 本征函数 eigen function

n 个粒子在三维空间运动的 Schrodinger 方程为:

$$\left[\sum_{k=1}^{n}\frac{\hbar}{2m_k}\nabla_k^2+V\right]\psi=E\psi$$

令 $\sum_{k=1}^{n}\frac{\hbar}{2m_k}\nabla_k^2+V=H$,$H$ 为 Hamilton 算符。则

$$H\psi=E\psi$$

这是 Schrödinger 方程的算符表达式。从算符(其含意是进行数学运算的一种符号)H 的表达式,可知算符 H 是能量算符。因此,方程 $H\psi=E\psi$ 的意义是,能量算符 H 作用在波函数 ψ 上等于常数 E(能量)乘以这个波函数。这样的方程叫做本征方程。常数 E 叫做本征值。ψ 叫做属于这个本征值的本征函

数。对于某个能量 E 只有一个波函数 ψ 与之对应，则此时求出的波函数（即轨道）称为非简并轨道。对于某个能量 E 有多个不同的波函数 ψ，例如有 k 个 $\psi_i(i=1,2\cdots k)$ 与之对应，此时，求出的波函数（即轨道）称为简并轨道。k 称为简并度。

(23) 离域 delocalization

有机化合物分子可分为共轭分子和非共轭分子两大类。例如 1,3－丁二烯、苯等是共轭分子。在这类分子中，参与共轭体系的所有 π 电子的运动不局限在两个碳原子之间，而是扩展到组成共轭体系的所有碳原子之间。这种现象叫做离域。共轭 π 键也叫离域键或非定域键。由于共轭 π 键的离域作用，当分子中任何一个组成共轭体系的原子受外界试剂作用时，它会立即影响到体系的其它部分。共轭分子的共轭 π 键或离域键是化学反应的核心部位。

有机分子中只包含 σ 键和孤立 π 键的分子称为非共轭分子。这些 σ 键和孤立 π 键，习惯地被看成是定域键，即组成 σ 键的一对 σ 电子和孤立 π 键中一对 π 电子近似于成对地固定在成键原子之间。这样的键叫做定域键。例如，CH_4 分子的任一个 C—H σ 键和 $CH_2{=}CH_2$ 分子的 π 键，其电子运动都局限在两个成键原子之间，都是定域键。

(24) Hückel 体系

对含有 n 个 p 原子轨道的共轭多烯烃，若这些相邻的 p 轨道位相均相同，则任何两个相邻的 p 轨道均可实现同位相重叠。将这类共轭多烯烃头尾相连，使之形成单环共轭多烯烃，在这类单环共轭多烯烃中，p 轨道位相均相同（或位相转换数为零）。这种体系叫做 Hückel 体系。在 Hückel 体系中，若 π 电子数为 $4n+2(n=0,1,2\cdots)$，则形成稳定的闭壳层电子结构，分子稳定，具有芳香性。

对于上述共轭多烯烃，如果以一个端点碳原子为原点，把分子链上的其它碳原子，在共轭平面中作扭转，其结果恰好使另一个端点碳原子转动 180°，然后，再将头尾两个碳原子相连，使之形成单环共轭多烯烃。在这类单环共轭多烯烃中，头尾两个碳原子的 p 轨道位相相反（或位相转换数为 1）。这种体系叫 Möbius 体系。在 Möbius 体系中，若 π 电子数为 $4n(n=0,1,2\cdots)$，则形成稳定的闭壳层电子结构，分子稳定，具有芳香性。

(25) Hückel 分子轨道理论 Hückel molecular orbital theory

Hückel 分子轨道理论简称 HMO 理论，是应用最广的一种半经验 π 分子轨道理论。其要点是：

①在烯烃特别是共轭多烯烃分子中，将 σ 电子和 π 电子分别处理，也就是把 π 电子看成是在原子实（核和内层电子）和 σ 电子产生的势场中运动的自

由电子。

②忽略 π 电子间的相互作用，即 π 电子的运动是相互独立的，不受其它 π 电子的影响。

③描述单个 π 电子在分子中运动的波函数，即分子轨道，可表示为原子轨道的线性组合。

有了这些基本假设，再采用一些近似方法去求解 Schrödinger 方程，就可得到各个分子轨道的波函数和相应的能级，从而可得到指示分子性质和反应性能的 π－电荷密度、键级和自由价。

(26) 电荷密度 charge density

原子轨道线性组合成分子轨道，若 $\phi_1, \phi_2 \cdots \phi_n$ 代表原子轨道，$\psi_1, \psi_2 \cdots \psi_j$ 代表分子轨道，则有：

$$\psi_j = c_{j1}\phi_1 + c_{j2}\phi_2 + \cdots + c_{jn}\phi_n \qquad j = 1, 2 \cdots n$$

$$= \sum_{r=1}^{n} c_{jr}\phi_r$$

ψ_j 表示由 n 个原子轨道组合成的第 j 号分子轨道；c_{jr} 为组合系数，表示第 r 个原子的原子轨道参与组成第 j 个分子轨道的贡献。ψ_j^2 表示在这个分子轨道中运动的一个电子的几率密度。$\int \psi_j^2 \mathrm{d}\tau$ 表示在整个空间该电子出现的几率，其值显然为 1。由于假定非相邻原子轨道不重叠，积分值为零，相邻原子轨道虽有重叠，但其积分值较小，对计算结果影响不大，可忽略。所以有

$$\int \psi_j^2 \,\mathrm{d}\tau = c_{j1}^2 \int \phi_1^2 \,\mathrm{d}\tau + \cdots + c_{jn}^2 \int \phi_n^2 \,\mathrm{d}\tau$$

$$= c_{j1}^2 + c_{j2}^2 + \cdots + c_{jn}^2$$

$$= \sum_{r=1}^{n} c_{jr}^2$$

c_{jr}^2 表示在第 j 个分子轨道中，第 r 个原子附近出现的几率密度，并给以部分电荷密度，用 q_r^j 表示这种部分电荷密度。这样，分子轨道中每个原子附近的电荷密度就等于所有被电子占有的分子轨道中该原子附近的电荷密度之和。所以，对分子中 r 原子来说，在该原子附近的总的电荷密度可表示为

$$q_r = \sum_j n_j q_r^j = \sum_j n_j c_{jr}^2$$

n_j 表示第 j 个分子轨道 ψ_j 中的电子数目，$n_j = 0, 1, 2$。

例如，烯丙基自由基（ $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$ ）的三个分子轨道为：

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

烯丙基自由基中的 3 个电子，分别填充在 $\psi_1$2 个，$\psi_2$1 个，ψ_3 无电子填入。这样，在三个 C 原子附近的电荷密度分别为：

$$q_1 = 2c_{11}^2 + c_{21}^2 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$q_2 = 2c_{12}^2 + c_{22}^2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2c_{13}^2 + c_{23}^2 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

(27) 键级 bond order

对于由 n 个 p 轨道组成的共轭体系，设 $\phi_1, \phi_2 \cdots \phi_n$ 为原子轨道，则第 j 号分子轨道 ψ_j 为：

$$\psi_j = c_{j1}\phi_1 + c_{j2}\phi_2 + \cdots + c_{jn}\phi_n \qquad j = 1, 2 \cdots n$$

$$= \sum_{r=1}^{N} c_{jr}\phi_r$$

而一个电子在 ψ_j 分子轨道中电荷密度分布为

$$\psi_j^2 = \left(\sum_r c_{jr}\phi_r\right)\left(\sum_s c_{js}\phi_s\right)$$

$$= \sum_r \sum_s c_{jr}c_{js}\phi_r\phi_s$$

$$= \sum_r c_{jr}^2\phi_r^2 + \sum_{r \neq s}\sum c_{jr}c_{js}\phi_r\phi_s$$

这说明，这个电子在 ψ_j 分子轨道中整个密度分布 ψ_j^2 可由两部分组成：ϕ_r^2 和 $\phi_r\phi_s$。ϕ_r^2 形式上同该电子处于原子轨道 ϕ_r 时的密度一样，$\phi_r\phi_s$ 则来自原子轨道 ϕ_r 和 ϕ_s 的重叠区域。c_{jr}^2 已定义为在分子轨道 ψ_j 中一个电子在原子 r 上的部



MO 密度分布函数 ψ_j^2 剖析成 AO 的贡献 c_{jr}^2 和 AO 间重叠贡献 $c_{jr}c_{js}$

分电荷密度 q_r^j。而 $c_{jr}c_{js}$ 代表在分子轨道 ψ_j 上一个电子在原子 r 和 s 间出现的几率。现在把直接键合的原子 r,s 的 $c_{jr}c_{js}$ 定义为分子轨道 ψ_j 中原子 r 和 s 间的部分键级，用 $p_{rs}^{(j)}$ 表示，即

$$p_{rs}^{(j)} = c_{jr} \cdot c_{js}$$

在分子轨道中原子 r 和 s 间总键级为：

$$p_{rs} = \sum_j n_j p_{rs}^{(j)} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js}$$

n_j 表示第 j 号分子轨道中的电子数目，$n_j = 0, 1, 2$。

显然，键级 p 是表示个别键中 π 键特征程度的一种量度。相邻原子轨道前系数的“乘积”可解释为键－电荷密度。例如，烯丙基自由基 $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$，三个分子轨道为：

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

则其键级为：

$$p_{12} = 2\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\cdot(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

$$p_{23} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{1}{2}\right) - (0)\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

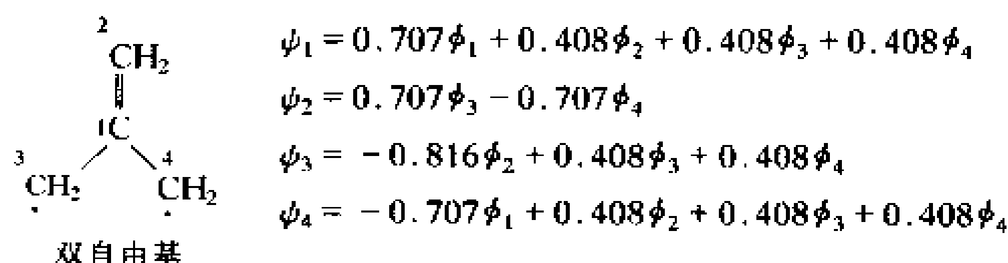
习惯上，把碳碳间一个 σ 键的键级定为 1，则相邻原子 r 和 s 间总键级为：

$$P_{12} = 1 + P_{12} = 1 + 0.707 = 1.707$$

$$P_{23} = 1 + P_{23} = 1 + 0.707 = 1.707$$

(28) 自由价 free valence

下列双自由基是个共轭体系，利用 HMO 理论进行计算可得到如下四个分子轨道：



$$\psi_1 = 0.707\phi_1 + 0.408\phi_2 + 0.408\phi_3 + 0.408\phi_4$$
$$\psi_2 = 0.707\phi_3 - 0.707\phi_4$$
$$\psi_3 = -0.816\phi_2 + 0.408\phi_3 + 0.408\phi_4$$
$$\psi_4 = -0.707\phi_1 + 0.408\phi_2 + 0.408\phi_3 + 0.408\phi_4$$

4个电子填充在 ψ_1, ψ_2 两个分子轨道中。利用键级公式可算出 p_{12}, p_{13} 和 p_{14}。

$$p_{12} + p_{13} + p_{14} = 2 \times 3 \times 0.707 \times 0.408 = 1.731$$

对C-1原子来说，有3个C—C σ键，每个σ键键级为1，总和为3。那么，3+1.731=4.731为与C-1键连的总的键级。这个总的键级即定义为：C-1原子的总键数。为了比较分子中各个碳原子的成键能力，常把4.731定为碳原子成键能力的极限值(N_{max})。

在有机分子中，把和碳原子 r 直接键连的各键的键级(包括σ键键级)相加，其和定义为原子 r 的总键数(N_r)。

有机分子中碳原子 r 的实际算出的总键数和碳原子成键能力的极限值 N_{max} 之差定义为碳原子 r 的自由价 F_r，即

$$F_r = N_{max} - N_r$$

例如，1,3-丁二烯π键级为 $CH_2 \overset{0.894}{——} CH \overset{0.447}{——} CH \overset{0.894}{——} CH_2$，加上C—C σ键键级(σ键键级为1)，则1,3-丁二烯总键级为 $CH_2 \overset{1.894}{——} CH \overset{1.447}{——} CH \overset{1.894}{——} CH_2$。由此，算出1,3-丁二烯各碳原子的总键数 N_r：

$$N_1 = N_4 = 1.894 + 1 \times 2 = 3.894$$

$$N_2 = N_3 = 1.894 + 1.447 + 1 = 4.341$$

根据自由价公式，可算出1,3-丁二烯分子中各碳原子的自由价 F_r：

$$F_1 = F_4 = 4.731 - 3.894 = 0.837$$

$$F_2 = F_3 = 4.731 - 4.341 = 0.390$$

自由价既然是某碳原子的极限成键能力和实际成键能力之差，因此，自由价表征着碳原子 r 的潜在成键余力。F_r 值愈大，它未发挥出来的成键余力也愈大，预期它的反应活性将会愈高。在1,3-丁二烯分子中，F_1，F_4 值大于

F_2, F_3 值，所以，1,3－丁二烯在和自由基或离子试剂反应时，试剂总是优先进攻 C－1 或 C－4。

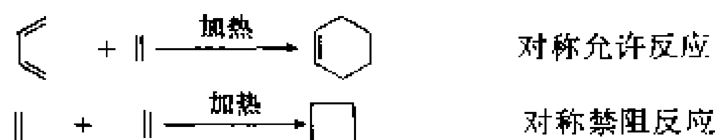
(29) 分子轨道对称守恒原理 conservation of molecular orbital symmetry

分子轨道对称守恒原理是 1965 年 Woodward R B 和 Hoffmann R 提出来的，因而，也叫做 Woodward－Hoffmann 规则。它是在系统地总结了大量的周环反应事实的基础上提出来的。该原理的提出，不但解释了以前的有关经验规律，而且预言和解释了其后的许多化学反应。

化学反应过程，是反应物的分子轨道经过过渡态重新组合成生成物的分子轨道过程。若在整个反应过程中，体系有个始终保持不变的对称元素（例如对称面），则反应物、过渡态以及生成物的分子轨道对这个保持不变的对称元素应该显示同样的对称性（即轨道对称性守恒），那么，这种反应就很容易发生，否则，反应就难于发生。这就是分子轨道对称守恒原理。换言之，对于一个基元反应（例如周环反应），在反应全过程中，轨道对称性守恒。

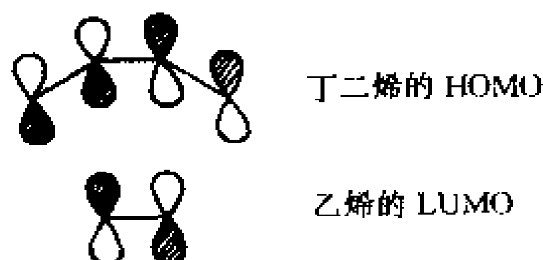
(30) 对称允许反应 symmetry allowed reaction

在周环反应中，如果反应物和生成物的分子轨道对称性相匹配，则由反应物转变成为生成物时，反应的活化能就较低，反应就容易发生，这种反应叫做对称允许反应。相反，如果反应物和生成物的分子轨道对称性不相匹配，则反应物转变成为生成物时，反应的活化能就较高，反应很难发生，这种反应叫做对称禁阻反应。例如：

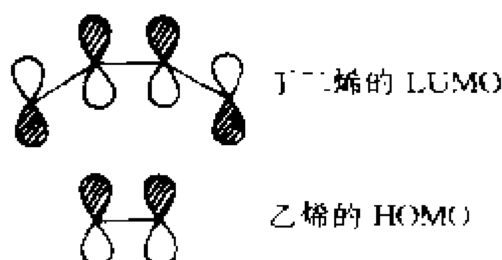


前线轨道理论很好地说明了这一实验事实。前线轨道是指分子轨道中，最高占有电子的分子轨道(HOMO)和最低未占有电子的分子轨道(LUMO)的总称。用前线轨道理论研究化学反应活性时，要涉及到一个分子的 HOMO 和另一个分子的 LUMO 之间的相互作用。下面以 1,3－丁二烯与乙烯在加热条件下生成环己烯为例，来说明这种相互作用。

若用 1,3－丁二烯的 HOMO 和乙烯的 LUMO 相互作用，则有

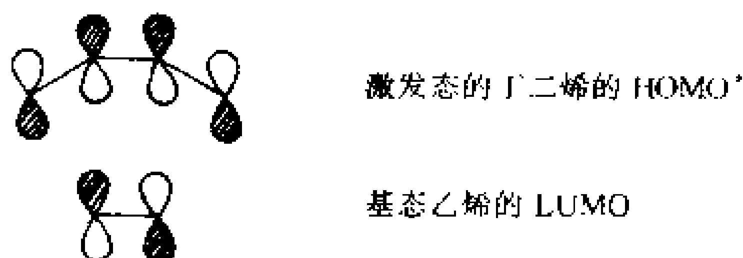


若用1,3-丁二烯的LUMO和乙烯的HOMO相互作用,则有



由上面两组基态丁二烯和乙烯的前线轨道图可以看出它们的对称性是匹配的,进行同面重叠均可形成成键的σ轨道(σ键)。因而,1,3-丁二烯和乙烯在加热条件下是对称允许的反应。

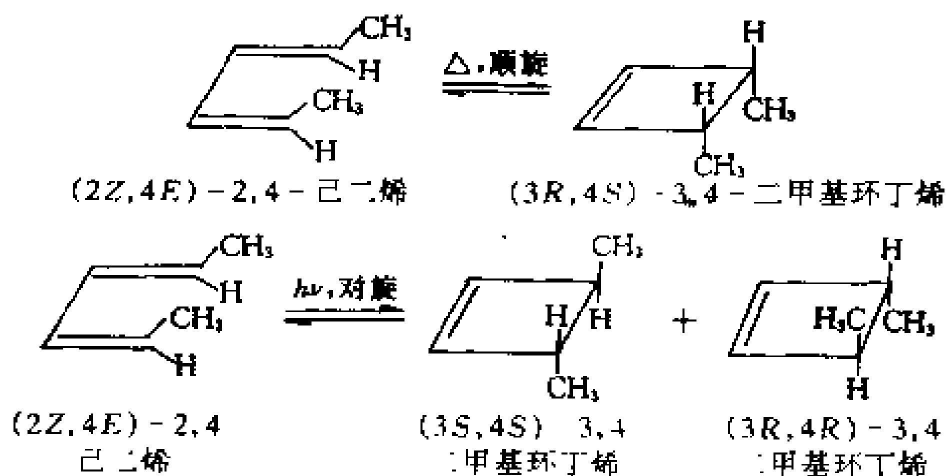
如果1,3-丁二烯和乙烯的反应在光照下进行,则反应物分子之一,例如1,3-丁二烯从基态激发成第一激发态,丁二烯的激发态的HOMO*就是它的基态时的LUMO,它和基态乙烯的LUMO相互作用,即



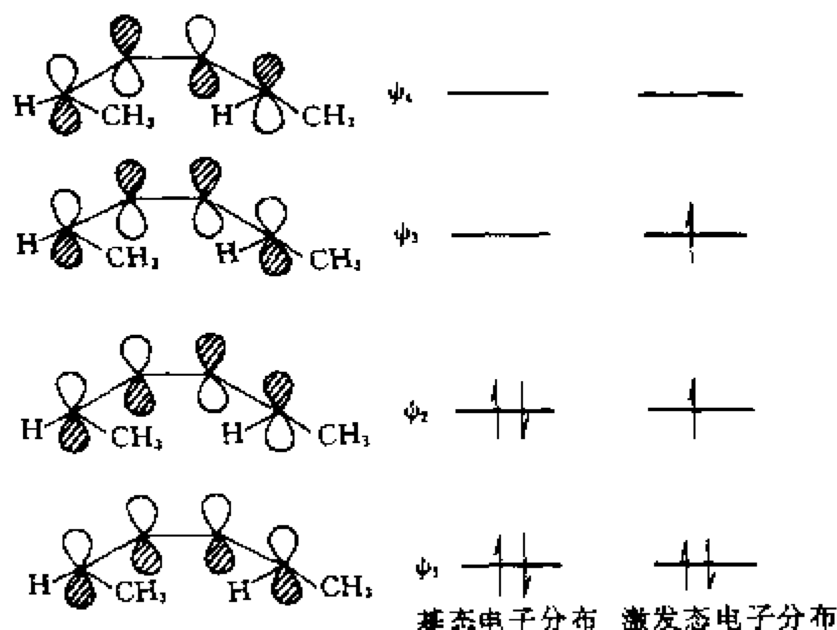
显然,这对前线轨道的对称性不匹配,进行同面重叠不能都形成成键的σ轨道(σ键),因而是对称禁阻的反应。

(31) 顺旋 conrotatory

电环化反应,常根据反应条件(加热或光照)不同,在关环或开环过程中,两个键可进行对旋(两个键朝相反的方向旋转)和顺旋(两个键朝同一方向旋转)而得到不同的立体异构体。例如:

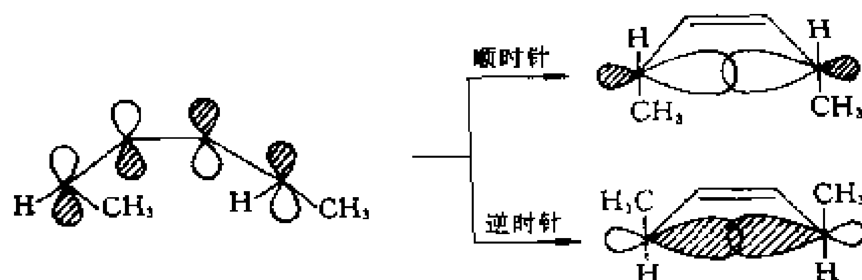


电环化反应是周环反应中的一种，可用前线轨道理论给以解释。前线轨道理论认为：共轭多烯烃在进行电环化反应时，起决定作用的是共轭多烯烃的 HOMO。为了使共轭多烯烃两端碳原子的 p 轨道关环形成 σ 键，这两个 p 轨道必须发生同相重叠。因此，共轭多烯烃的 HOMO 的对称性，就决定了该化合物的立体选择性，即决定了产物的立体构型。例如(2Z,4E)－2,4－己二烯分子中，四个 p 轨道线性组合成四个分子轨道：



(2Z,4E)－2,4－己二烯分子轨道图

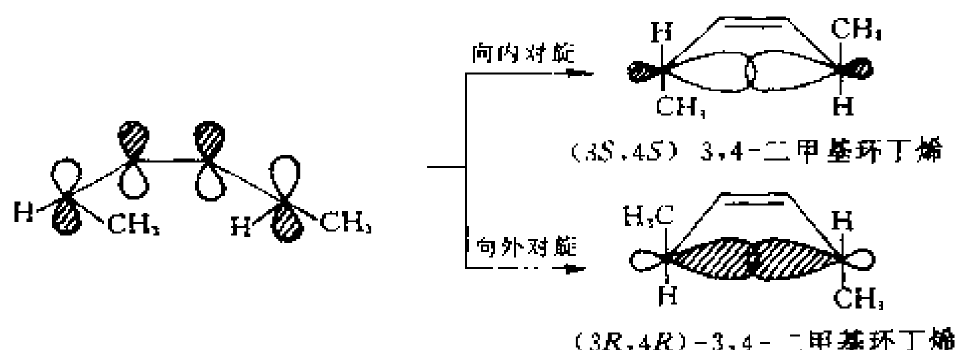
4 个 π 电子在基态时占据 ψ_1，ψ_2，所以 ψ_2 是 HOMO。从 ψ_2 的对称性可知，要使关环时发生同相重叠形成 σ 键，那么，C－2，C－5 原子的 p 轨道必须分别绕 C2—C3 键，C5—C4 键顺旋 90°(顺时针或逆时针旋转)进行同相重叠，得到关环产物(3R,4S)－3,4－二甲基环丁烯。



(3R,4S)－3,4－二甲基环丁烯

光照时，ψ_2 上的一个电子跃迁到 ψ_3，此时 ψ_3 是 HOMO，从 ψ_3 的对称性可知，

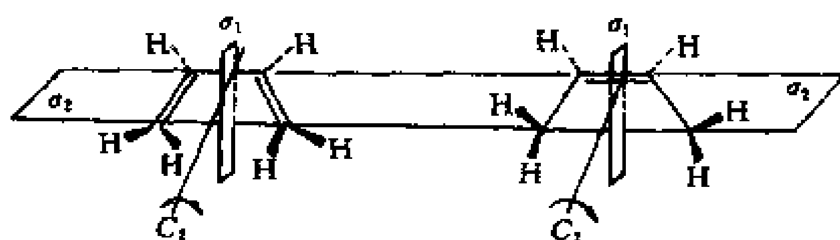
只有C-2,C-5原子的 p 轨道分别绕C2—C3键,C5—C4键对旋90°(向内对旋或向外对旋)才能发生同相重叠,关环得到两个产物(3S,4S)-3,4-二甲基环丁烯和(3R,4R)-3,4-二甲基环丁烯



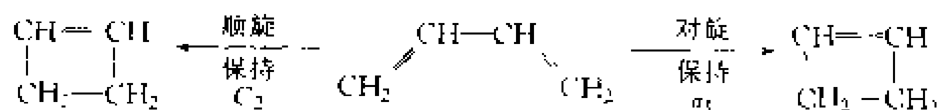
(32) 轨道能级相关图 orbital energy level correlation diagram

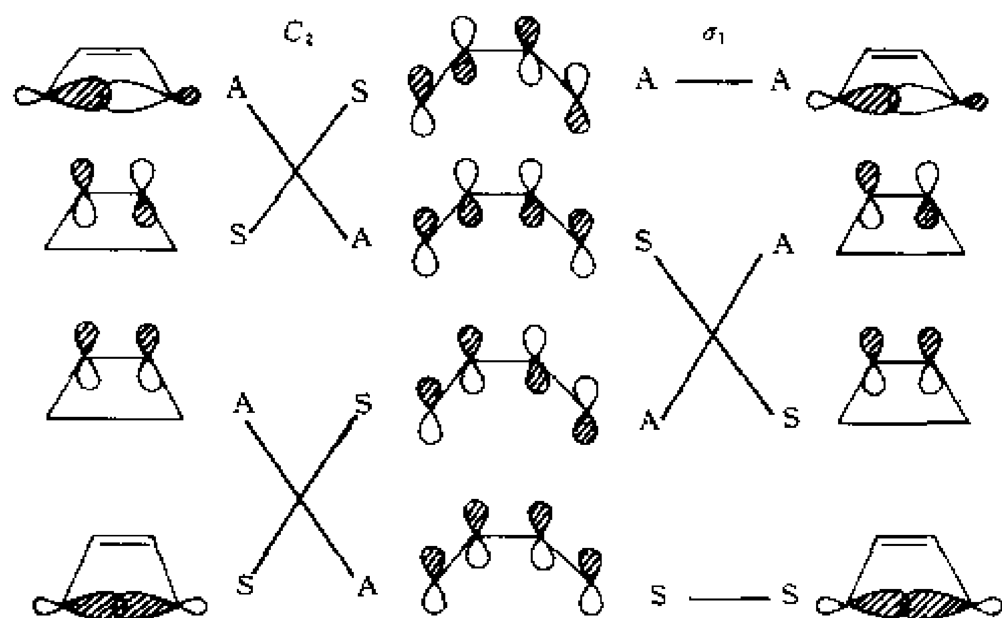
轨道能级相关图是用来判断周环反应能否容易进行的方法之一。这种方法和前线轨道理论相比,它考虑了所有参加反应的分子轨道,因而既简洁又严密。根据分子中某一对称元素,将反应物和生成物的所有分子轨道按某一对称操作进行分类,是对称轨道(用S表示)还是反对称轨道(用A表示)。根据化学反应中轨道对称性守恒建立起的反应物转变成为生成物的分子轨道能级之间相互转化的关系图,称为轨道能级相关图。

下面以1,3-丁二烯环化为环丁烯的反应为例,来阐述轨道能级相关图的基本内容。从1,3-丁二烯和环丁烯的分子模型可以看出,在这两个分子中都存在对称元素:二重对称轴 C_2,对称面 σ_1 和 σ_2。因而,它们同属于 C_{2v}点群。



1,3-丁二烯分子中四个分子轨道为:ψ_1、ψ_2、ψ_3 和 ψ_4。环丁烯分子中四个分子轨道为:C-1和C-4原子间的 σ 和 σ^*(反键)轨道,C-2和C-3原子间的 π 和 π^*(反键)轨道。这四个分子轨道形状、能级次序以及相对于 C_2 轴或 σ_1 面各分子轨道的对称性如下所示:





1,3-丁二烯电环化反应的两种旋转方式的相关图

根据轨道对称守恒原理，反应物的分子轨道只能与能极相近的、对称性相同的生成物的分子轨道相关联。即S与S相关联或A与A相关联。不允许S与A相关联。属于同一种类型的轨道能级关联线不能相交，即两条S与S联线(或两条A与A联线)不能相交。根据这些原则只能得到上图中所示的唯一的关联方式。这就是轨道能级相关图。

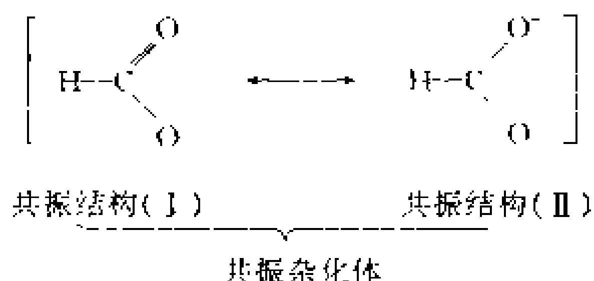
从轨道能级相关图可以看出，1,3-丁二烯以顺旋方式环化时，其基态能级和环丁烯的基态能级相关联，说明反应物在基态时直接转变成为生成物的基态，活化能低，反应在加热下易进行，是对称允许反应。当1,3-丁二烯以对旋方式环化时，反应物必须首先由 ψ_2A 状态激发到 ψ_3S 反键轨道上去之后，才能落到生成物 πS 成键轨道而完成反应。显然，这样反应的活化能要高一些，在加热条件下不能实现，是对称禁阻反应。

(33) 共振论 resonance theory

共振论是 Pauling 1931 年提出的，是描述分子价键结构的一种电子结构理论。

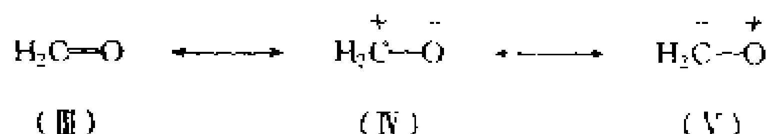
如果一个分子可以用两个或两个以上的 Lewis 结构表示，而这些 Lewis 结构中各原子核的位置没有改变，它们的差别仅仅是电子(一般是 π 电子和未共用电子)的排列不同，并且，其中任何一个 Lewis 结构都不能圆满地描述这个分子的性质，在这种情况下，共振论认为：在这些 Lewis 结构之间存在共振(共振用双箭头←→表示)。这些 Lewis 结构称为共振结构。这样的分子叫做共振分子。共振分子是所有这些共振结构组成的共振杂化体。每个共振结

构贡献的大小取决于该共振结构的稳定性。例如，甲酸根负离子 $HCOO^-$ 可以用两个 Lewis 结构来表示：



不论是(Ⅰ)还是(Ⅱ)，单独一个都不能用来表示甲酸根负离子的结构。因为任何一个碳氧键既不是单键也不是双键，而是键长介于 C—O 单键和 C═O 双键之间的、两个键长相等的键。

一般说来，在共振结构中共价键数目多的，共振结构中没有电荷分离的，或有电荷分离，但电负性较大的原子带负荷的，这样的结构较稳定，对共振杂化体贡献大。例如甲醛可以有 3 个共振结构：



显然，(Ⅴ)能量最高，最不稳定，对共振杂化体贡献最小。所以甲醛实际上只有(Ⅲ)和(Ⅳ)组成共振杂化体。

(34) 共振能 resonance energy

当一个分子可以用两个或两个以上的 Lewis 结构表示时，真实的分子结构是所有这些 Lewis 结构(也叫共振结构)所组成的共振杂化体。每个共振结构都有能量，若以能量最低稳定性最大的共振结构作为标准，则共振杂化体所降低的能量叫做共振能。共振结构能量上差别愈小，共振能愈大，共振稳定作用也愈大。共振结构等同时，能量相同，共振能最大，共振稳定作用也最大。

共振能可通过实验测定。例如，若以环己烯为标准测得其氢化热为 $119.6kJ\cdot mol^{-1}$，测得苯的氢化热为 $208.2kJ\cdot mol^{-1}$。若假想苯分子存在三个孤立双键，其氢化热应为环己烯氢化热的 3 倍，即 $3\times119.6=358.8(kJ\cdot mol^{-1})$。而苯分子实际上是主要包含两个共振结构的共振分子，其进行氢化反应时要少放出 $358.8-208.2=150.6(kJ\cdot mol^{-1})$的能量，此能量即为破坏苯的共振分子的共振杂化体所消耗的能量，也就是苯分子的共振能。

(35) 芳香性 aromaticity

芳香性是指芳香族化合物所特有的性质。芳香族化合物是指苯和类苯化

合物，这是一类具有高度不饱和性的环状化合物。芳香性的含义是在不断发展的，经过一个由浅入深的过程。

最初芳香性是指苯一类的环状共轭体系，它们具有特殊的稳定性，不易发生氧化或加成反应，容易发生亲电取代反应。芳香性的定义着重于这类化合物的化学性质。

随着量子化学的发展，又将共振能等与芳香性联系起来。若环状化合物具有相当大的共振能（或离域能），则该环状化合物具有芳香性。例如苯的共振能为 150.6kJ·mol^{-1}，则苯具有芳香性。

随着科学技术的发展，人们又借助核磁共振来判断化合物是否具有芳香性。若环状共轭烃在外加磁场的作用下，产生高抗磁性，此种特征的磁屏蔽效应可以从质子核磁共振谱中看出，则这种化合物具有芳香性

对芳香性做深入和系统研究，奠定芳香性理论基础的是 Hückel $4n+2$ 规则。1931 年 Hückel 用简单的分子轨道理论计算单环多烯烃的 π 电子能级发现：由 sp^2 杂化轨道的原子构成单环平面多烯烃中，含有 $4n+2$ 个 π 电子的体系能够形成闭合的电子壳层，具有较大的稳定性，不符合此数的单环共轭多烯烃有通过失去或得到电子而变为具有闭壳层电子组态的趋势。这就是 Hückel $4n+2$ 规则。利用 Hückel $4n+2$ 规则可以判断化合物是否具有芳香性。即在闭合共轭多烯体系中，构成环的原子在同一平面或接近同一平面上，同时其 π 电子数符合 $4n+2$（$n=0,1,2\cdots$），则该化合物具有芳香性。

Dewar 从定义 Dewar 共振能（Dewar Resonance Energy，简称 DRE）出发，定义了芳香性、非芳香性和反芳香性。Dewar 用自洽场分子轨道（简称 SCF－MO）法计算直链共轭多烯烃的 π 电子能量时发现：尽管共轭链的长短有所不同，但是每个双键和每个单键的能量都是个常数。因而 Dewar 认为，这些直链共轭多烯烃中的双键和单键，可看成是“定域键”（这是带“ ”号的定域键，非以前定义的定域键），这些化合物的原子化热可准确地表示为这些“定域键”键能（非键能表上列出的数值）之和，Dewar 定义这种直链共轭多烯烃化合物为非芳香性化合物。那么，对于苯等芳香族化合物，由于 π 电子“离域”形成环状闭合的 π 电子体系，它们的能量比相应的“定域键”化合物的能量低。因此，假定把具有“定域键”的直链共轭多烯烃作为非芳香性的参考化合物，则相应的芳香性化合物有较小的能量，而反芳香性的化合物有较高的能量。Dewar 定义了如下关系式，并给出了非芳香性、芳香性和反芳香性的鉴定标准。

Dewar 共轭能（简称 DRE）等于化合物的原子化热和“定域键”键能加和值之差。

DRE≈0 非芳香性化合物

DRE>0 芳香性化合物

DRE<0 反芳香性化合物

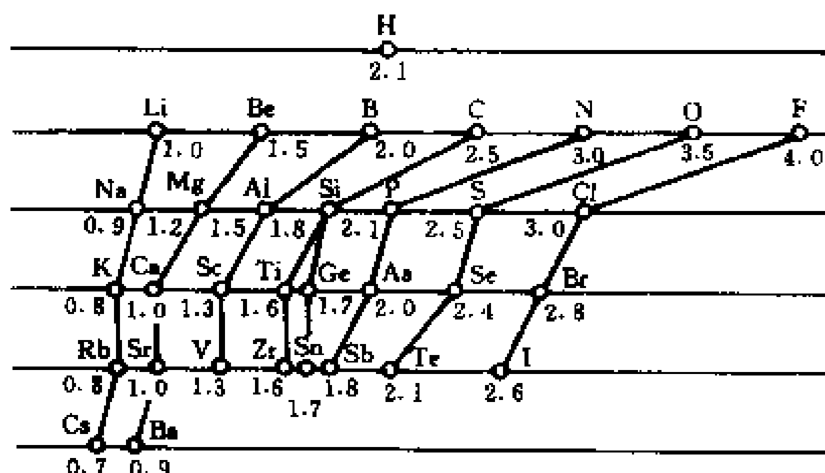
(36) 电负性 electronegativity

在分子中原子吸引电子的能力叫做原子的电负性。原子吸引电子的能力越强，电负性数值越大。

由电负性的含义可知，电负性可用来比较各种原子形成负离子或正离子的倾向。因而，可用原子的电离能 I 和原子的电子亲和能 Y 之和作为原子电负性 χ 的量度。

$$\chi = k(I \cdot Y)$$

I 和 Y 通常以 eV 为单位。已知 Li 的 $I = 5.39$ eV, $Y = 0.54$eV, 若令 $k = 0.18$, 可求得 Li 的电负性 $X \approx 1$



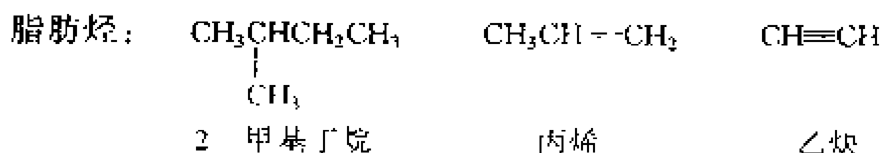
这就是说原子的电离能和电子亲和能愈大，原子在分子中吸引电子的能力愈强，原子的电负性也愈强。上面给出一个常用元素的电负性表。

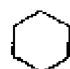
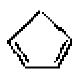
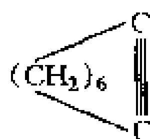
(三) 烃

(1) 烃 hydrocarbon

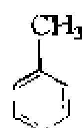
只含有碳和氢两种元素的化合物统称为碳氢化合物，简称烃。烃根据碳架连接的方式不同分为脂肪烃、脂环烃和芳香烃三大类。碳架呈开链状的为脂肪烃；呈环状的为脂环烃；含有特殊的苯环结构的为芳香烃。例如：

脂肪烃：



脂环烃：  

环己烷　　环戊二烯　　环辛炔

芳香烃： 



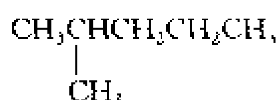
苯　　甲苯　　萘

烃是有机化合物中的基本化合物，是有机化合物的母体，其它有机化合物都可以视为烃分子中的氢原子被其它原子或基团取代后的衍生物。

(2) 脂肪烃 aliphatic hydrocarbon

脂肪烃是碳架呈无环的开链状的烃。它是由脂肪类化合物具有无环的开链状的碳架而得名，也叫开链烃或链烃。脂肪烃根据其是否含有碳碳重键而分为饱和烃和不饱和烃。不含有碳碳重键的为饱和烃；含有碳碳重键的为不饱和烃。例如：

饱和烃：

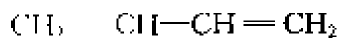


丁烷　　2－甲基戊烷

不饱和烃：



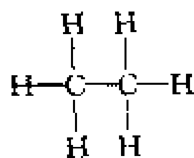
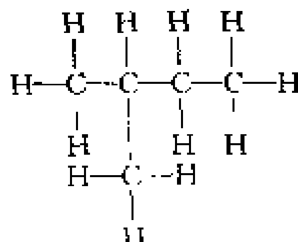




2－丁烯　　1－戊炔　　1,3－丁二烯

(3) 烷烃 alkane

脂肪烃分子中的所有碳原子都以单键彼此连接，其余的价键完全为氢原子饱和的称为烷烃，也叫饱和烃、石蜡烃。例如：

乙烷　　2－甲基丁烷

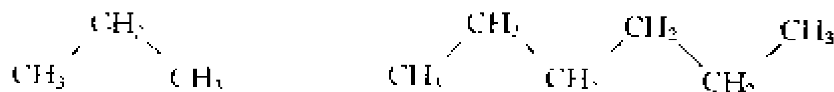
烷烃的通式为 C_nH_{2n+2}。它主要来源于石油、天然气和沼气。天然气和沼气的主要成分是烷烃中的甲烷；石油则主要为多种烷烃、环烷烃和芳香烃的混合物。

(4) 石蜡烃 paraffin

同烷烃。但有时专指室温下为固体的高级烷烃。

(5) 直链烷烃 straight chain alkane

烷烃分子中碳架没有支链，除端位的碳原子与一个碳原子相连外，其余的每个碳原子都只与两个碳原子彼此连接。这样的碳架为直链，这样的烷烃称为直链烷烃，或叫正构烷烃。例如：

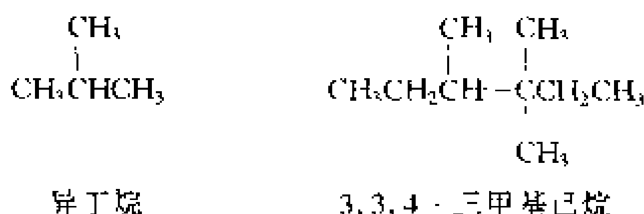


由于 sp^3 杂化，碳原子是四面体构型，C—C—C 的键角近于 109.5°，所以直链烷烃并非是直线形的，而是曲折的。经 X 射线研究表明，在直链烷烃晶体中，烷烃分子中的碳链呈平面锯齿形。例如：



(6) 支链烷烃 branched chain alkane

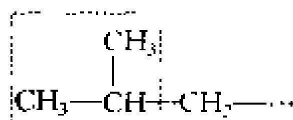
烷烃分子中碳架含有支链，至少有一个碳原子是与三个或四个碳原子彼此连接的，称为支链烷烃。例如：



异丁烷　　　　3,3,4-三甲基己烷

(7) 异构烷烃 isoalkane

与正构烷烃（直链烷烃）相对应，异构烷烃通常是指支链烷烃。一般在石油、石油炼制、石油化工等生产部门中，所谓异构烷烃都是指支链烷烃。但是"异"(iso-)这个词在有机化合物命名中是指碳链从端位数第二个碳原子上连有甲基的构造。例如：



所以，严格地讲，在有机化学中只能把含有上述构造的烷烃叫异构烷烃。例如：

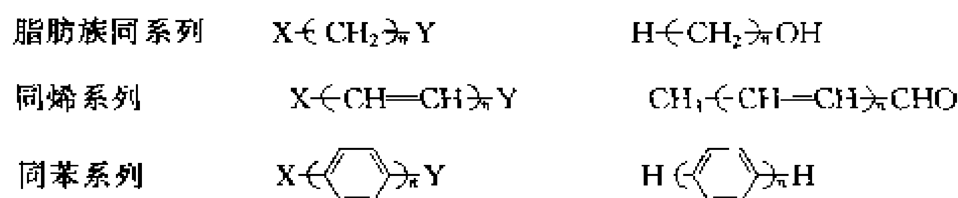


异丁烷　　　　异戊烷

(8) 同系列 homologous series

一般地讲，分子间构造相似，具有同一个通式，组成上彼此只相差一个 CH_2 或其整倍数的一系列化合物称为同系列。同系列中的各化合物彼此互为同系物。例如，烷烃的同系列是 $H-(CH_2)_n-H$，n 为正整数，甲烷、乙烷、丙烷……则互为同系物。

广义地讲，系差并不限于 CH_2，只要在分子构造式上相差一个或若干个某种原子团的一系列化合物都可以构成同系列，而彼此互为同系物。通式可以写为 $X-A_n-Y$，其中 X 和 Y 为端位基，A 与 X 或 Y 之间可以是单键，也可以是双键或叁键，A 为系差，可以是任何原子团，而 n 为正整数。例如：



同系物具有相似的化学性质，研究了同系列中某几个典型的、代表性的同系物的化学性质，就可以推测一般。这对于了解有机化合物的性质是很重要的。

(9) 通式 general formula

在同系列化合物中，分子的组成在各种原子的数量上存在着一定的关系，反映这种关系的一般表示式称为通式。例如：

烷烃	C_nH_{2n+2}
烯烃和环烷烃	C_nH_{2n}
炔烃、环烯烃和二烯烃	C_nH_{2n-2}
单环芳烃	$C_nH_{2n-6}(n\geqslant 6)$
一卤代烷	$C_nH_{2n+1}X$
饱和一元醇	$C_nH_{2n+2}O$
饱和一元醛、酮	$C_nH_{2n}O$
饱和一元羧酸	$C_nH_{2n}O_2$

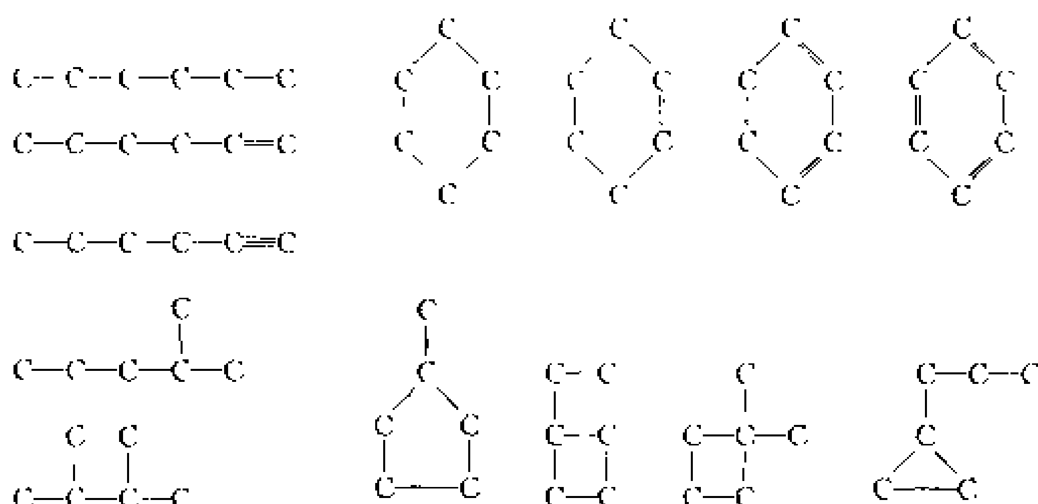
(10) 碳架 carbon skeleton

烃可以看做是由碳原子组成骨架，而碳原子的其余价键则是与氢原子结合。这样的碳原子连接成的骨架称为碳架，或叫碳胳。

有机化合物是碳的化合物，碳架就是有机化合物的骨干和基础，而且碳碳

单键相当稳定，碳架在一般有机反应中常是保持不变的。

碳原子不但可以连接成链状碳架，也可以连接成环状碳架。不但可以单键相连，也可以重键相连。这是有机化合物存在构造异构和有机化合物种类繁多的根本原因。如 6 个碳原子的碳架，任意就可以写出下列多种(当然还是很不全的)：

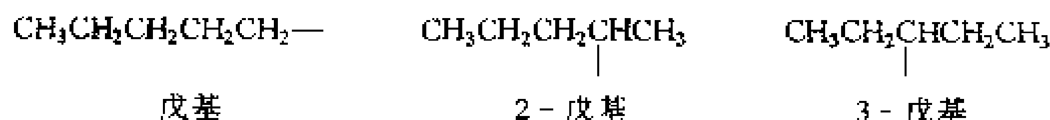


(11) 烷基 alkyl group

从烷烃分子中去掉一个氢原子后，余下的原子团称为烷基。当氢原子在烷烃分子中所处的位置不同时，去掉不等价的氢原子可以相应地得到不同的烷基。例如，乙烷(CH_3CH_3)分子中氢原子都是等价的，去掉一个氢原子后，只有一个 CH_3CH_2—(乙基)。丙烷($CH_3CH_2CH_3$)则不然，处于两个不同位置的氢原子(端位和间位)去掉后，对应的有两个丙基：



对应于戊烷($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$)的，则有三个戊基：

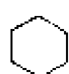


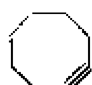
烷基的通式为 C_nH_{2n+1}，通常以 R 代表烷基，烷烃则可表示为 RH。

(12) 不饱和烃 unsaturated hydrocarbon

烃分子中含有碳碳重键的都属于不饱和烃，一般指分子中含有碳碳重键的脂肪烃和脂环烃为不饱和烃。由于在分子的组成上，含氢原子数比相应的烷烃和环烷烃少，故称为不饱和烃。烯烃如 $CH_3—CH═CH_2$ 、炔烃如

$CH_3CH_2—C≡CH$ 、二烯烃如 $CH_2═CH—CH═CH_2$ 、烯炔如 $CH_2═CH—C≡CH$ ，以及环状的环烯烃（Ⅰ）、环炔烃（Ⅱ）、环二烯（Ⅲ）等都是不饱和烃。


（Ⅰ）


（Ⅱ）

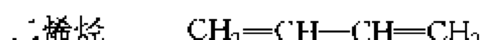

（Ⅲ）

含有苯环（ ）结构的烃，虽然也是不饱和烃，但属于另一类，称为芳烃。

(13) 烯烃 alkene, olefin

碳链中含有一个碳碳双键的脂肪烃称为烯烃，是不饱和烃的一类，也叫单烯烃。含有两个碳碳双键或多个碳碳双键的叫二烯烃或多烯烃。例如：

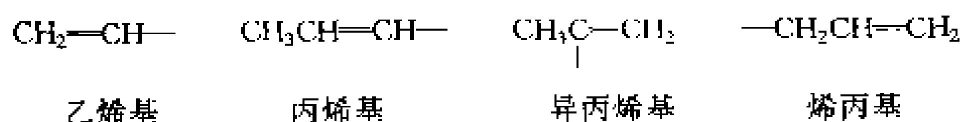

单烯烃　$CH_3CH_2CH═CH_2$


二烯烃　$CH_2═CH—CH═CH_2$

单烯烃比相应的烷烃少两个氢原子，其通式为 C_nH_{2n}。 C═C 双键为烯烃的官能团，由于双键中含有较弱的 π 键，因此烯烃比相应的烷烃活泼，容易发生一系列的加成反应。

(14) 烯基 alkenyl group

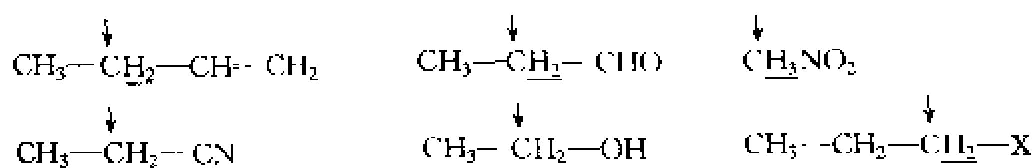
从烯烃分子中去掉一个氢原子后，余下的烃基称为烯基。去掉的氢原子可以是连在双键碳原子上的，也可以是连在饱和碳原子上的。例如：



烯基的通式为 C_nH_{2n-1}。

(15) α－氢原子 α－hydrogen atom

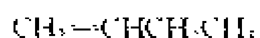
与官能团直接相连的碳原子叫 α－碳原子（下式中箭头所指的），α－碳原子上的氢原子叫 α－氢原子（下式中横线上面的）。例如：



(16) α－烯烃 α－alkene

碳碳双键处于碳链端位（C－1 与 C－2 间）的烯烃俗称 α－烯烃，即 1－某

烯的统称。例如：




1－丁烯　　　　　　1－十八碳烯

(17) **炔烃** alkyne

碳链中含有一个碳碳叁键的脂肪烃称为炔烃。 C≡C 叁键是炔烃的官能团。炔烃中最简单、最重要的是乙炔 HC≡CH

炔烃由于含有 C≡C 叁键，比相应的烷烃少四个氢原子，比相应的烯烃少两个氢原子，其通式为 C_nH_{2n-2}。C≡C 叁键中也含有较弱的 π 键，也容易发生加成反应。

(18) **炔基** alkynyl group

从炔烃分子中去掉一个氢原子后，余下的烃基称为炔基。根据去掉的氢原子是连在叁键碳原子上，还是连在饱和碳原子上，炔基可分为两类。例如，$CH_3C≡C-$ 为丙炔基，$-CH_2C≡CH$ 为炔丙基。炔基的通式为 C_nH_{2n-3}。

(19) **炔氢** acetylenic hydrogen

直接连在叁键碳原子上的氢原子称为炔氢，或称为炔烃的活泼氢。炔氢与连在双键碳原子上或连在饱和碳原子上的氢原子比较，相对活泼，具有较强的酸性，见下表所示。

烷、烯、炔中碳氢键的比较

碳氢键的类型	碳原子的杂化状态	键长/nm	键离解能/$kJ\cdot mol^{-1}$	pK_a
$CH_3CH_2-\underline{H}$	sp^3	0.110	377	42
$CH_2=CH-\underline{H}$	sp^2	0.108	444	36.5
$CH≡C-\underline{H}$	sp	0.106	506	25

炔氢的酸性是与叁键碳原子的杂化状态直接相关的。炔氢可以被某些碱金属或重金属取代。例如：



炔氢被金属取代后的化合物叫金属炔化物，如 HC≡CNa 叫乙炔钠，统称乙炔化物，通式为 HC≡C－M，M 代表一价金属原子。而 M－C≡C－M 则通称为金属的碳化物，如碳化钙 $Ca^{2+}(C≡C)^{2-}$。

(20) 二烯烃 alkadiene, diene

分子中含有两个碳碳双键的不饱和链烃叫二烯烃或双烯烃。二烯烃与相同碳原子数的炔烃是同分异构体，具有相同的通式 C_nH_{2n-2}。显然，在二烯烃分子中，碳原子数≥3。

根据分子中两个碳碳双键相对位置的不同，二烯烃可分为三类：

①两个碳碳双键被两个或两个以上的单键隔开的二烯烃叫隔离双键二烯烃，也叫孤立双键二烯烃。例如 $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 。

②两个碳碳双键连在同一个碳原子上的二烯烃叫累积双键二烯烃。例如 $CH_2{=}C{=}CH_2$ 。

③两个碳碳双键被一个单键隔开的二烯烃叫共轭双键二烯烃。例如 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 。

含有三个碳碳双键的烯烃是三烯烃，含有四个碳碳双键的烯烃则是四烯烃，含有三个和三个以上双键的烯烃统称为多烯烃。

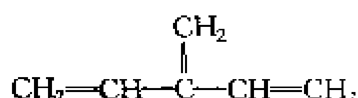
(21) 重键 multiple bond

有机化合物分子中的共价键不仅可以有共用一对电子的单键，也可以有共用两对电子的双键和共用三对电子的叁键，例如 C═C ，C≡C ，C═O ，C≡N 和 N═N 等，统称为重键，重键也叫复键。

重键一般是由一个 σ 键和一个或两个较弱的 π 键组成的。

(22) 交叉共轭烃 cross－conjugated hydrocarbon

具有三个碳碳重键的不饱和烃，其中两个碳碳重键彼此在形式上不共轭，但每个都与第三个碳碳重键共轭，这样的不饱和烃叫做交叉共轭烃。例如：

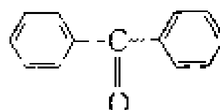


3－亚甲基－1,4－戊二烯

在3－亚甲基－1,4－戊二烯分子中，虽然碳链两端的两个双键不共轭，但两端的双键却都与亚甲基的双键共轭，所有六个碳原子都处于 sp^2 杂化状态而共平面，所余下的 p 轨道都垂直于此平面而相互平行，因而在 C－2 与 C－3 和 C－3 与 C－4 之间 p 轨道也有一定程度重叠。是一种分子形成整体电子离域的共轭体系。

交叉共轭的体系并不只限于不饱和烃，下列化合物也属于交叉共轭体系。





(23) **脂环烃** aliphatic cyclic hydrocarbon

碳架含有闭合的碳环，但并非苯环的烃，其主要物理和化学性质与脂肪烃相似，称为脂环烃。

脂环烃根据成环碳原子数目的不同而分为三元环、四元环、五元环、六元环等脂环烃；根据分子中所含碳环的数目不同分为单环、二环或多环脂环烃。例如：



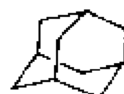
环丙烷



环己烷



二环[4.3.0]壬烷

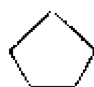


三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷（金刚烷）

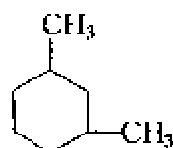
根据环上是否含有重键又可分为环烷烃、环烯烃和环炔烃。

(24) **环烷烃** cycloalkane

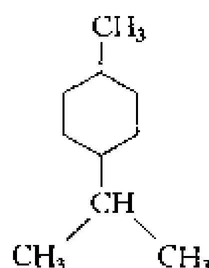
碳环中不含碳碳重键的脂环烃称为环烷烃，一般指的是单环环烷烃。例如：



环戊烷



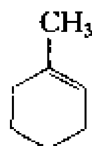
1,3-二甲基环己烷



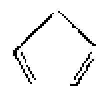
1-甲基-4-异丙基环己烷(萜)

(25) **环烯烃** cycloalkene

碳环中含有碳碳双键的单环脂环烃叫做环烯烃。例如：



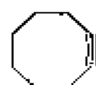
1-甲基环己烯



环戊二烯

(26) **环炔烃** cycloalkyne

碳环中含有碳碳叁键的单环脂环烃叫做环炔烃。例如：

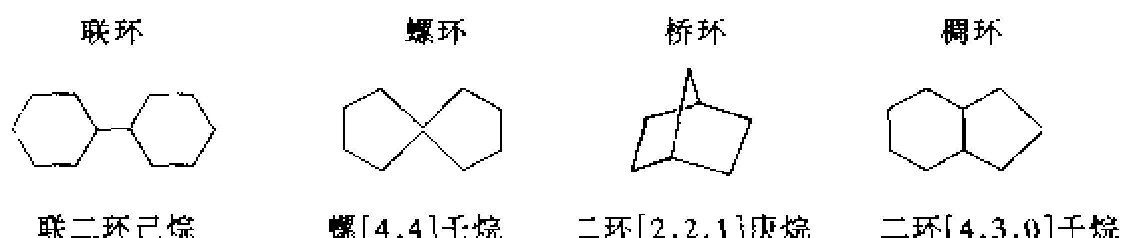


环辛炔

由于角张力的影响，在室温下能稳定存在的最小的环炔烃是八个碳原子的环辛炔。更小的环炔烃如环庚炔、环己炔只能作为活性中间体瞬间存在，而未能分离出来。

(27) 二环烃 bicyclic hydrocarbon

二环烃指二环脂环烃。碳架中含有两个碳环的碳氢化合物为二环烃。二环脂环烃又可分为联环、螺环、桥环和稠环四种类型。



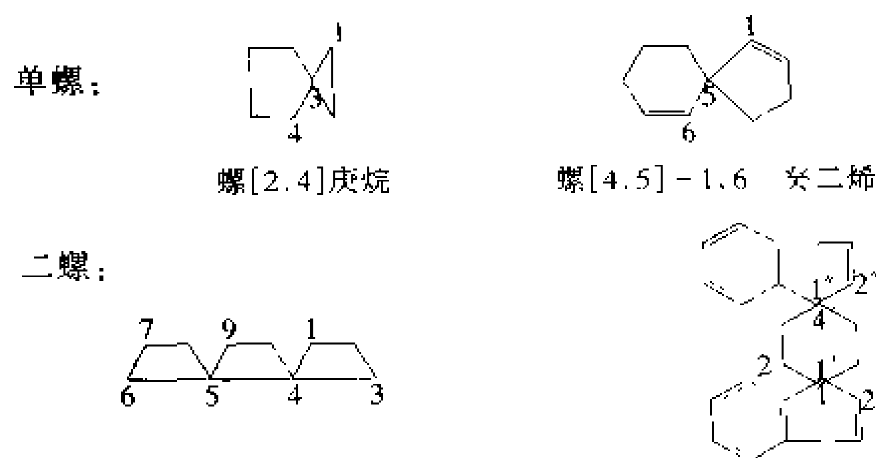
联二环己烷　　螺[4.4]壬烷　　二环[2.2.1]庚烷　　二环[4.3.0]壬烷

两个或两个以上的环，彼此以单键或双键直接相连的，称为联环烃。通常由两个相同环组成的联环烃，称为联二某烃。

含有三个或三个以上碳环的三环脂环烃、四环脂环烃等统称多环脂环烃，简称多环烃。

(28) 螺环烃 spiro hydrocarbon

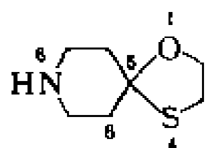
两个碳环共用一个碳原子的环烃，称为螺环烃。两环共用的碳原子称为螺原子。根据分子中所含螺原子的数目分为单螺、二螺和三螺等。根据环是否饱和还可以分为螺环烷烃、螺环烯烃等。例如：



螺[2.4]庚烷　　螺[4.5]-1,6-癸二烯

二螺[3.0.3.2]癸烷　　二螺[茚-1,1'-环己烷-4',1"-茚]

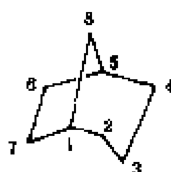
值得注意：①两个环共用一个原子（即一个原子连接在两个环上）称为螺结(spiro unio)，因此，螺环烃和螺原子也可定义如下。含有螺结的环烃称为螺环烃，螺结的共用原子称为螺原子。②组成螺环分子中的环可以是杂环，这种螺环称为螺杂环，例如：



1－氧杂－4－硫杂－8－氮杂螺[4.5]癸烷

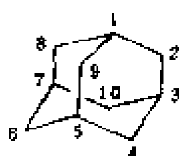
(29) 桥环烃 bridged hydrocarbon

两个环共用两个不直接相连的碳原子的环烃，称为桥环烃，简称桥烃。根据组成环的数目分为二环、三环、四环等，由三环或更多的环组成的称为多环桥环烃。根据环是否饱和，分为桥环烷烃、桥环烯烃等。例如：



(Ⅰ)

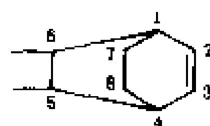
二环[3.2.1]辛烷



(Ⅱ)

三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷

(金刚烷)

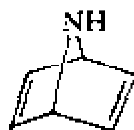


(Ⅲ)

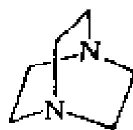
5,6－二甲基二环[2.2.2]－2－辛烯

两个或多个环共用的碳原子称为桥头碳原子，如(Ⅱ)中的C－1,C－3,C－5和C－7。连接桥头碳原子的键、原子称为桥。两个桥头碳原子之间只有一个键者称为键桥，此键亦称桥键。而含有一个碳原子或多个碳原子者称为原子桥，原子桥中所含碳原子称为桥碳原子，例如(Ⅰ)中C－2－3－4,C－6－7和C－8为桥(都是原子桥)，而C－2,C－3,C－4等都是桥碳原子。

构成桥环的环也可包括杂环，桥头的原子也可以是杂原子，称为桥杂环。例如：



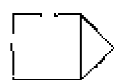
7*H*－7－氮杂二环[2.2.1]－2,5－庚二烯



1,4－二氮杂二环[2.2.2]辛烷

(30) 稠环烃 fused polycyclic hydrocarbon

两个环共用两个相邻(邻位)碳原子的脂环烃称为稠环脂环烃，简称稠环烃。例如：



(Ⅰ)

二环[2.1.0]戊烷

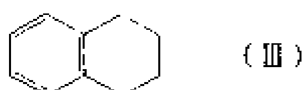


(Ⅱ)

二环[4.4.0]癸烷

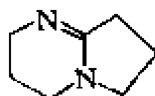
值得注意的是：①稠环烃多用于稠环芳烃，因此，在稠环烃中，有的环也可

以是芳环或部分氢化了的芳环，其命名可作为相应稠环芳烃的氢化衍生物命名，例如：



四氢化萘

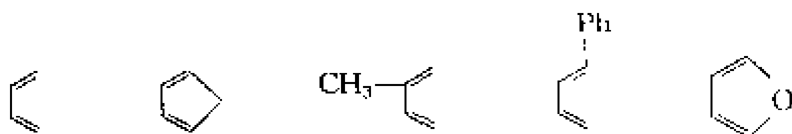
②全部由脂环组成的稠环烃，除少数有时按氢化了的相应稠环芳烃命名外[如上式(Ⅱ)亦称十氢化萘]，其命名与桥环烃相同。两环共用的碳原子亦称桥头碳原子。两个桥头碳原子直接相连的键(不含任何原子)称为桥键。桥的含义与在桥环烃中相同(见桥环烃词条)。③构成稠环的环除碳环、芳环、芳杂环外，也可包括脂杂环，例如：



1,5－二氮杂二环[4.3.0]－5－壬烯

(31) 双烯体 diene

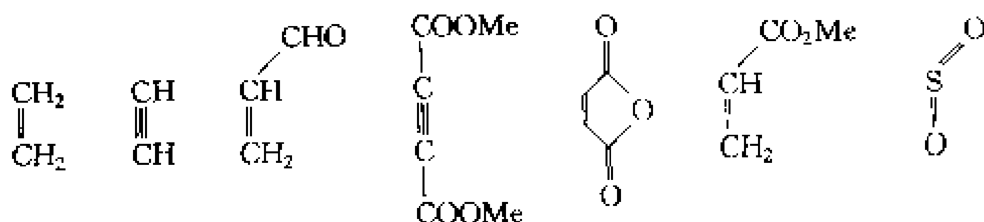
在 Diels－Alder 反应中，把反应物共轭双烯体系统称为双烯体。双烯体一般指共轭双烯及其衍生物。例如：

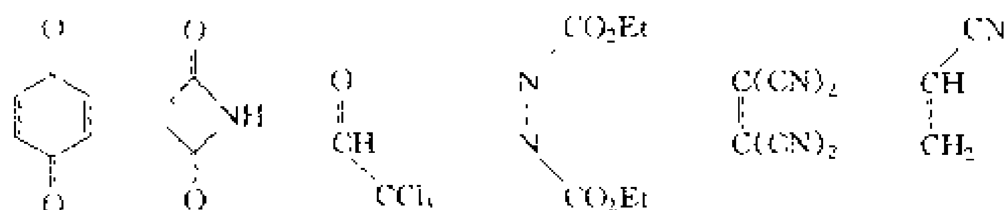


具有供电取代基的双烯体的活性较大，较易进行 Diels－Alder 反应。

(32) 亲双烯体 dienophile

在 Diels－Alder 反应中，把与双烯体进行加成反应的烯烃、炔烃及其衍生物和分子中含有碳碳重键，甚至含有碳氧、硫氧和氮氮重键的反应物统称为亲双烯体。例如：



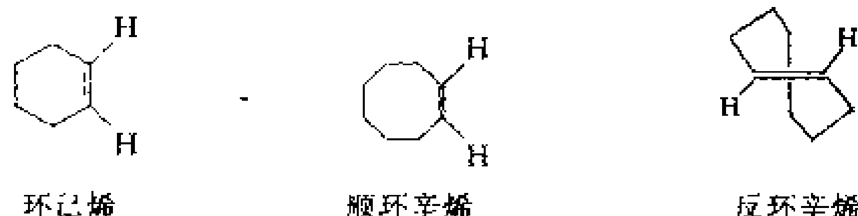


重键上连有吸电基的亲双烯体的活性较大，较易进行 Diels－Alder 反应。

(33) 反环烯烃 trans－cycloalkene

环烯烃的双键两端，从理论上讲，既可顺式成环，也可反式成环，反式成环的叫反环烯烃。但由于角张力的影响，五碳环及更小的环烯烃只有顺式，而不存在反式。六碳环的反环已烯发现于反应过程中，是瞬间存在的活性中间体。七碳环的反环庚烯也只能在光谱仪中观察到，寿命短、不稳定，也不能分离。

最小的反环烯烃是八碳环的反环辛烯。它可以制备，也可以分离出来，能够稳定存在，但顺式仍比反式稳定，能量差为 38～48kJ/mol。因此，只有八碳环以及大于八碳环的环烯烃才有反环烯烃存在。例如：

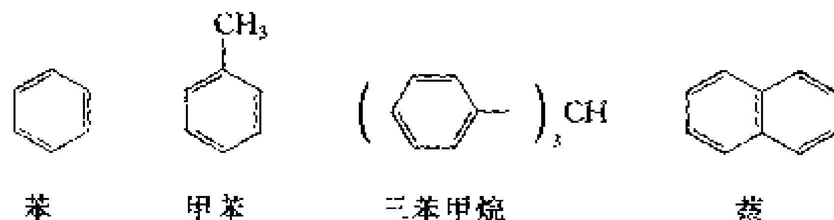


环已烯　　顺环辛烯　　反环辛烯

(34) 芳烃 aromatic hydrocarbon

结构上含有平面或接近平面的环状共轭体系，而 π 电子数符合 Hückel $4n+2(n=0,1,2\cdots)$规则，具有芳香性的烃称为芳香烃，简称芳烃。

芳烃通常含有苯环结构，一般是指苯及其衍生物。例如：



苯　　甲苯　　三苯甲烷　　萘

不含苯环结构的芳烃叫非苯芳烃。例如：

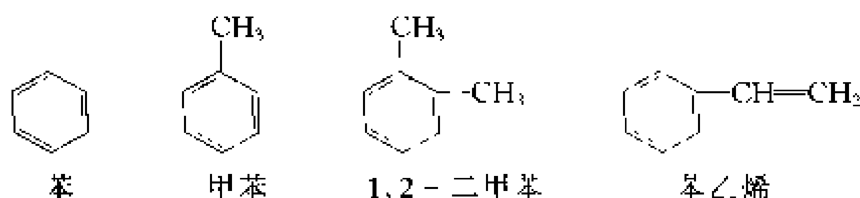


环十八碳九烯　　环戊二烯基负离子

芳烃可以分为单环芳烃、多环芳烃和稠环芳烃三大类。

(35) 单环芳烃 simple aromatic hydrocarbon

苯和脂肪烃基取代的苯只含有一个苯环，称为单环芳烃。苯环上可以是一元取代，也可以是多元取代；脂肪烃基可以是饱和的，也可以是不饱和的。例如：

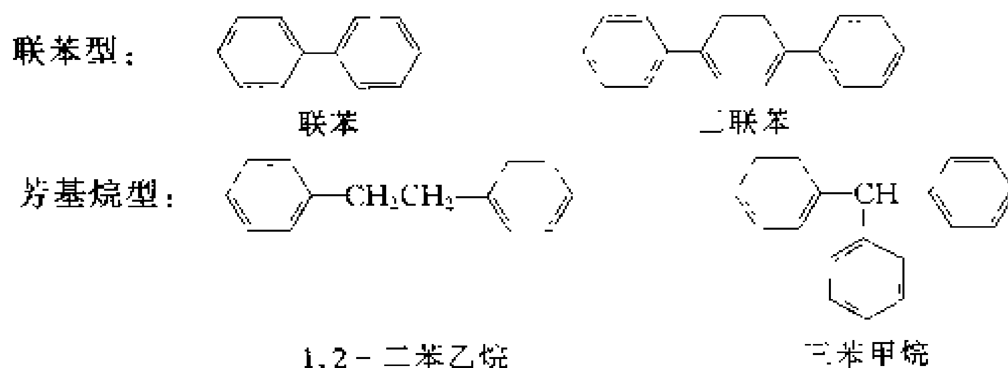


苯　　甲苯　　1,2－二甲苯　　苯乙烯

烃基取代的苯称为烃基苯。取代基是烷基的，叫烷基苯。

(36) 多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbon

广义地讲，分子中含有两个或两个以上苯环的芳烃，都叫多环芳烃，也叫多核芳烃。但是，通常所说的多环芳烃是指两个或两个以上的苯环直接通过单键或通过碳链相连接的芳烃。根据连接的方式不同分为联苯型和芳基烷型两类。例如：

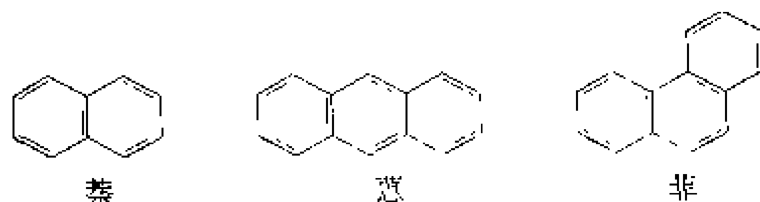


联苯　　二联苯

1,2－二苯乙烷　　三苯甲烷

(37) 稠环芳烃 fused polycyclic aromatic hydrocarbon

两个或两个以上的苯环通过共用两个邻位碳原子稠合而成的芳烃，叫做稠环芳烃。最重要的稠环芳烃是萘、蒽、菲等。



萘　　蒽　　菲

(38) 芳基 aryl group

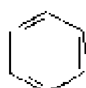
从芳烃分子中芳环上去掉一个或几个氢原子后余下的基团叫芳基。去掉一个氢原子的一价芳基通常以 Ar 表示。最简单的苯基用 Ph 表示。

一般也把芳基的概念扩展到从芳烃分子中去掉任意的氢原子，而不限于

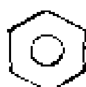
从芳环上去掉氢原子，如苯甲基($C_6H_5CH_2$—)或叫苄基，也属于芳基。

(39) Kekulé 结构

苯的 Kekule 结构是 Kekulé F A 于 1865 年提出来的，他认为苯环的结构是一个单键双键交替排列的、闭合的六碳环，表示如下：



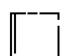
苯的 Kekule 结构式符合了芳香族化合物的大部分性质，解决了苯环结构的疑难，把芳香族化合物系统化，对有机化学的发展起了重大的促进作用。但它仍有明显的局限性，不能解释苯环的完整对称性和异常稳定性，不能反映出苯环的六个碳碳键是等同的。后来，有些书刊中曾采用如下离域结构的简写式来表示苯的分子结构，



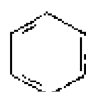
但仍不如 Kekulé 结构式优越。这些问题只有根据近代的分子轨道理论才能满意地解决。现在仍普遍地采用 Kekulé 结构式表示苯环结构，但必须意识到其中碳碳单键和双键由于电子在闭合共轭体系中充分离域的结果，两者是完全等同的，是没有区别的。

(40) 轮烯 annulene

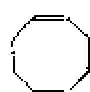
单环共轭多烯烃称为轮烯。例如环丁二烯(Ⅰ)、苯(Ⅱ)、环辛四烯(Ⅲ)、环十八碳九烯(Ⅳ)都是轮烯，分别称为[4]轮烯、[6]轮烯、[8]轮烯、[18]轮烯。



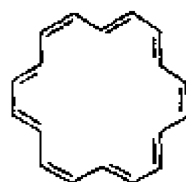
(Ⅰ)



(Ⅱ)



(Ⅲ)



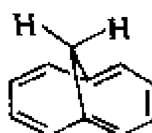
(Ⅳ)

当轮烯在结构上符合 Hückel 规则为平面结构，而且 π 个电子数为 $4n+2$($n=0,1,2\cdots$)时，具有一定的芳香性，这类轮烯虽不含苯环，也属于芳烃，是芳烃的一类，叫做非苯芳烃。

例如，[18]轮烯是平面结构，而且 $n=4$ 时 $4n+2=18$，具有芳香性。Sondheimer 于 1962 年首次合成了这类化合物，一般 n 不大于 7，现在已合成的最大轮烯是[30]轮烯。[10]轮烯(Ⅴ)虽然 $n=2$，但由于环内的两个氢原子的立体效应所产生的 van der Waals 斥力，使整个分子不处于平面结构，因此没有芳香性。如果用亚甲基取代这两个氢原子(Ⅵ)，则消除了这种斥力，而具有芳香性。



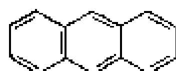
(Ⅴ)



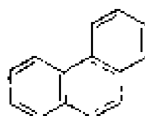
(Ⅵ)

(41) cata－稠环芳烃 cata－fused polycyclic aromatic hydrocarbon

在稠环芳烃中，不含有三个环所共用的碳原子，即成环碳原子都是周边碳原子，而不含有内部碳原子的稠环芳烃，称为 cata－稠环芳烃。例如：



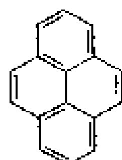
蒽



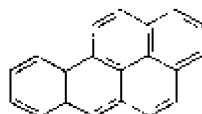
菲

(42) peri－稠环芳烃 peri－fused polycyclic aromatic hydrocarbon

在稠环芳烃中，含有三个环所共用的碳原子，即成环碳原子不都是周边碳原子，而含有内部碳原子的稠环芳烃，称为 peri－稠环芳烃。例如：



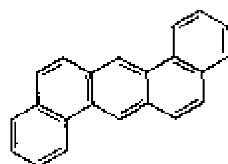
芘



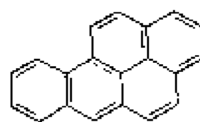
3,4－苯并芘

(43) 致癌烃 carcinogenic hydrocarbon

实验证明某些稠环芳烃具有明显的致癌性。例如：

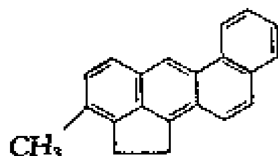


1,2,5,6－二苯并蒽

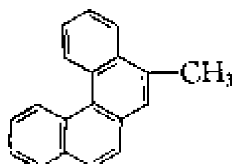


3,4－苯并芘

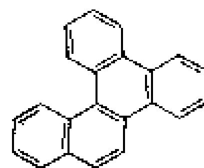
另外，8－甲基－3,4－萘并苊和菲的衍生物，例如 2－甲基－3,4－苯并菲和 1,2,3,4－二苯并菲也都有较强的致癌性，这些具有致癌性的稠环芳烃总称为致癌烃。



8－甲基－3,4－萘并苊



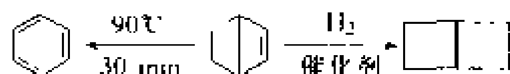
2－甲基－3,4－苯并菲



1,2,3,4－二苯并菲

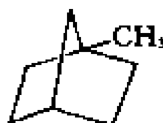
(44) Dewar 苯

1865 年 Kekule 提出的苯的结构式是 ，而 1867 年 Dewar 提出的则是 ，它是一种对位单键拉长了的结构，叫做 Dewar 结构——Dewar 苯。到 1962 年 van Tamelen E E 合成了 Dewar 苯。但 Dewar 苯并不是苯，而是二环[2.2.0]－2,5－己二烯，其性质与苯不同，加热可以转变为苯，催化加氢则生成二环[2.2.0]己烷。



(45) 角基 angular group

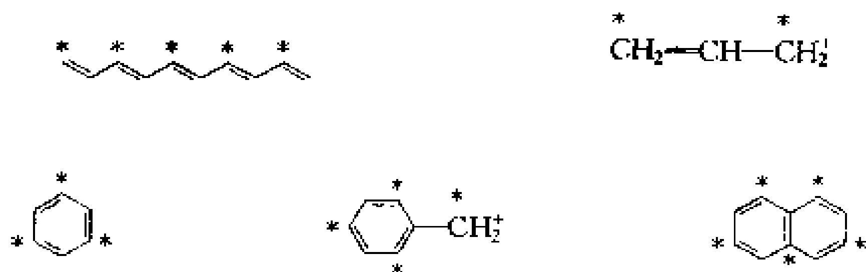
在二环或多环化合物中，连在桥头碳原子上的原子或基团称为角基。例如在 1－甲基二环[2.2.1]庚烷中，甲基即为角基。



(46) 交替烃 alternant hydrocarbon

共轭烃一般可分为两类，即交替烃和非交替烃。任何共轭烃，当以加星号和不加星号把参与共轭的碳原子依次进行交替标记时，如果相同标记的碳原子不直接相连，即称为交替烃，也叫更迭烃（加星号和不加星号是任意的，但必须依次交替地进行标记）。

交替烃一般指不含有奇数碳环体系的共轭烃。例如：

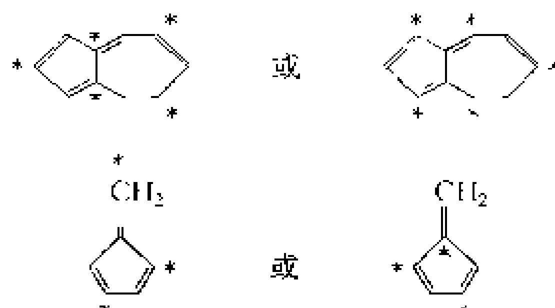


交替烃的重要性在于它们的结构、能量和反应性可以用较简单的方法计算，是 Hückel 分子轨道近似法应用的范例。

(47) 非交替烃 nonalternant hydrocarbon

在任何共轭烃分子中，参与共轭的碳原子如果不能依次有规则地交替按加星号和不加星号排列，相同标记的碳原子可以出现直接相连的，称为非交替烃，也叫非更迭烃。一般由奇数碳原子组成碳环体系的共轭烃为非交替烃。

例如：



任意交替标记，都有相同标记碳原子直接相连。

(48) 偶交替烃 even alternant hydrocarbon

在交替烃中，组成共轭体系的碳原子为偶数的，叫偶交替烃，也叫偶更迭烃。

在偶交替烃分子中，如把参与共轭的碳原子分成两种，一种加星号，一种不加星号，依次交替标记，则加星号的碳原子只与不加星号的碳原子相连，而且两种碳原子数目相等。例如：



(49) 奇交替烃 odd alternant hydrocarbon

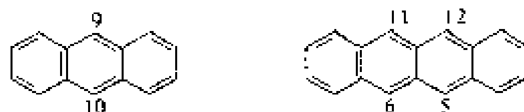
在交替烃中，组成共轭体系的碳原子为奇数的，叫奇交替烃，也叫奇更迭烃。

在奇交替烃分子中，若把参与共轭的碳原子依次交替地按加星号和不加星号进行标记，加星号的碳原子只与不加星号的碳原子直接相连，但两种碳原子数目不相等。奇交替烃多为正、负离子或自由基。例如：



(50) 中位碳原子 meso carbon atom

在三个或三个以上苯环线形稠合而成的稠环芳烃中，处于中间环上，而且不与另外的环共用的碳原子，称为中位碳原子。例如，下列化合物中有标号的碳原子为中位碳原子。



(51) 不饱和度 index of unsaturation

对一个已知分子式的化合物，其中包含的环和/或双键(叁键按两个双键计算)的数目，称为不饱和度，以 i 表示。

烃的不饱和度可按下列公式计算：

$$i=\frac{(2C+2)-H}{2}$$

式中，C 和 H 分别代表分子中碳原子和氢原子的数目。例如计算 C_2H_4 的不饱和度：

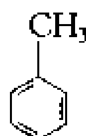
$$i=\frac{(2C+2)-H}{2}=\frac{(2\times2+2)-4}{2}=1$$

不饱和度为1，而两个碳原子不可能成环，因此，必含有一个碳碳双键。

又如计算 C_7H_8 的不饱和度：

$$i=\frac{(2C+2)-H}{2}=\frac{(2\times7+2)-8}{2}=4$$

根据化合物的通式或芳香性，必为含苯环的化合物，环为一个不饱和度，其余为三个碳碳双键，为如下结构。



(四) 烃的衍生物

(1) 卤代烃 halohydrocarbon

烃分子中一个或几个氢原子被卤素(氟、氯、溴、碘)原子取代生成的化合物统称为卤代烃，也叫做烃的卤素衍生物。可用通式 $R(X)_n$ 表示。式中 R 为烃基；X 为卤素原子；n 为自然数。根据分子中的烃基不同，卤代烃可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香卤代烃。例如：

饱和卤代烃：（环己基）—Cl　　$(CH_3)_3CCl$　　CH_2BrCH_2Br

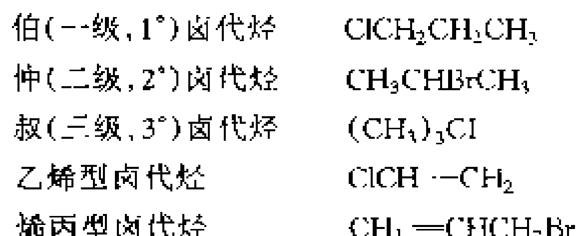
不饱和卤代烃：$CF_2=CF_2$　　$ClCH=CH_2$　　$CH_2=CHCH_2Br$

芳香卤代烃：Cl—（苯环）—Cl　　（萘环，Br）

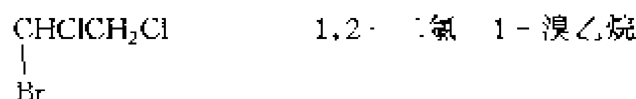
根据分子中卤素原子不同，卤代烃又可分为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃。例如：



根据分子中与卤素原子直接相连的碳原子不同，卤代烃还可分为：

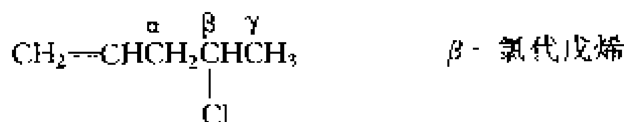


如果卤代烃分子中含有两种或两种以上的卤素原子时，这种卤代烃叫做混合卤代烃。例如：



(2) 卤代烯 allyl halide

烯烃分子中一个或多个氢原子被卤素原子取代生成的化合物叫做卤代烯烃，简称卤代烯。卤代烯是一类不饱和卤代烃。卤素原子直接与碳碳双键中的碳原子相连的卤代烯，称为乙烯型卤代烯，例如氯乙烯、四氟乙烯等。卤素连接在 α－碳原子上的卤代烯称为烯丙型卤代烯，例如烯丙基溴、3－氯环己烯。卤素原子距双键更远的依次为 β－，γ－…卤代烯，例如：



卤素与碳碳双键相对位置的不同，在卤原子反应活泼性上表现出很大差异，其中烯丙型卤代烯最活泼，β－和 γ－等卤代烯与相应的卤代烷相似，乙烯型卤代烯最不活泼，例如很难发生亲核取代，与金属镁的反应也要在较苛刻的条件下进行。

(3) 卤代烷 alkyl halide

烷烃分子中一个或几个氢原子被卤素原子取代生成的化合物叫做卤代烷，简称卤烷。是一类饱和卤代烃。根据分子中烷基碳链的构造不同，卤代烷可分为两类：链状卤代烷和环状卤代烷。例如 2－氯丁烷为链状卤代烷，溴代环己烷则为环状卤代烷。根据分子中与卤素原子直接相连的碳原子的级别不同，卤代烷又可分为伯卤代烷、仲卤代烷和叔卤代烷。卤素连接在伯碳（又叫

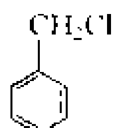
1°碳)原子上的卤代烷叫做伯卤代烷，又称一级卤代烷，例如1－氯丙烷；卤素连接在仲碳(又叫2°碳)原子上的卤代烷叫做仲卤代烷，也叫二级卤代烷，例如溴代环己烷、2－氯丁烷等；卤素连接在叔碳(又叫3°碳)原子上的卤代烷叫做叔卤代烷，也叫三级卤代烷，例如叔丁基氯。

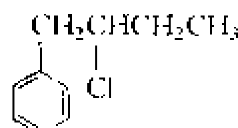
卤代烷是一类重要的有机化工原料。低碳数的卤代烷如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2－二氯乙烷在工业上或实验室中常用作溶剂。作为烷基化剂在金属有机化合物的制备中有着重要作用。氯代烷、溴代烷是卤代烷中最广泛使用、也是最重要的卤代烷。

(4) 卤代芳烃 aryl halide

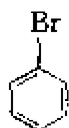
芳烃分子中的一个或几个氢原子被卤素原子取代后生成的化合物叫做卤代芳烃，也称芳烃的卤素衍生物，简称芳卤。根据卤素原子是连接在侧链碳原子上还是芳环碳原子上，卤代芳烃可分为侧链卤代芳烃和芳环卤代芳烃两类。例如：

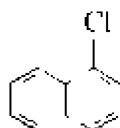
侧链卤代芳烃：





芳环卤代芳烃：





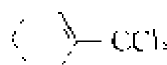
芳环上卤代的芳烃，其分子中的C—X键与卤乙烯分子中的C—X键相似，所以此类卤代芳烃较难发生亲核取代反应，也较难与金属镁作用；当芳环上进行亲电取代反应时，卤素是较弱的钝化芳环的邻对位定位基。

侧链卤代芳烃，根据卤素在侧链上连接的位置不同，分子中的C—X键的反应活性表现出明显的差异。卤素连接在侧链 α 位上的卤代芳烃与烯丙基卤中的C—X键相似，其卤素原子最易被亲核试剂取代，也易与金属镁作用生成Grignard试剂。卤素若连接在侧链的 β 位或距芳环更远位置上的卤代芳烃，侧链上C—X键的反应活性则与相应的卤代烷烃相似。

(5) 多卤代烃 polyhalogenated hydrocarbon

分子中含有两个或两个以上卤素原子的卤代烃叫做多卤代烃。多卤代烃又可分为两类：多卤代芳烃和多卤代脂肪烃。烃基中含有芳环的叫做多卤代芳烃；而烃基中不含有芳环的则叫做多卤代脂肪烃。例如：



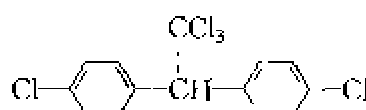


多卤代脂肪烃：　$CHCl_3$　　CH_2ClCH_2Cl　（1,3-二氯环己烷结构式）

低级的多卤代烷是广泛使用的非质子性的有机溶剂，如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等；而四氯化碳、四溴乙烷等除可做溶剂使用外，还可用作灭火或阻燃剂。一些特别的多氟代烷目前主要用作冰箱等冷冻器的冷冻剂。例如：

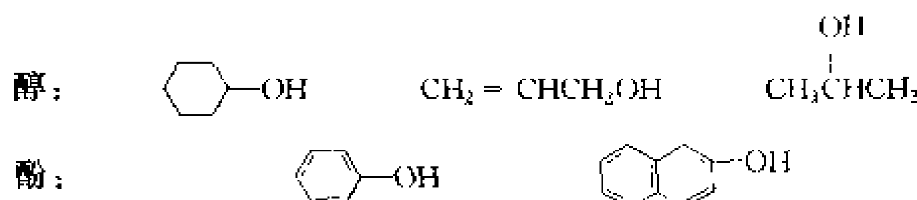


多卤代芳烃中最为人熟知的是用作杀虫剂的 DDT：



(6) 羟基 hydroxy group

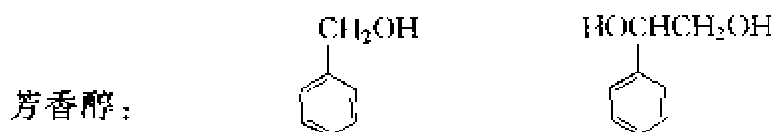
一元醇分子中的烃基被去掉后所剩余的基团叫做羟基，用—OH 表示。因此羟基也可以看做是水分子中的一个氢原子被去掉后的剩余部分。羟基是醇或酚的官能团，例如：



醇分子中所含的羟基叫醇羟基，通常简称为羟基；酚分子中含有的羟基叫做酚羟基。另外羟基也是羧基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$）的组成部分，为了区分通常又把羧基中的羟基称为羧羟基。

(7) 醇 alcohol

烃分子中饱和碳原子上的一个或几个氢原子被羟基取代生成的化合物叫做醇。羟基直接连在烃分子中碳碳双键和碳碳叁键碳原子上的醇叫做烯醇（或炔醇），一般烯醇式结构是不稳定的。根据醇分子中的烃基是否含有芳环，又可把醇分为芳香醇和脂肪醇。例如：



脂肪醇：　CH_3CH_2OH　　$CH_2=CHCH_2OH$　　

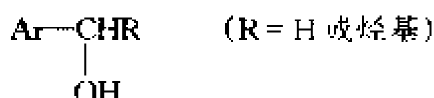
根据分子中所含羟基的多少，也可把醇分为一元醇、二元醇、三元醇和多元醇。分子中只含有一个羟基的醇是一元醇，含有两个羟基的是二元醇，含有三个羟基的是三元醇，多于三个羟基的则通称多元醇。例如上述的乙醇、苄醇、烯丙醇等都是一元醇，而苯基乙二醇是二元醇，甘油是三元醇。根据分子中羟基所连接的碳原子的级别，还可把醇分为伯醇（一级醇）、仲醇（二级醇）和叔醇（三级醇）。

一个碳原子上一般不能同时含有两个羟基，因为同碳二元醇是不稳定的，容易自动脱水生成羰基化合物。

醇是一类活泼的有机化合物。分子中的C—O键和O—H键均为极性键，因此醇以羟基为中心主要发生羟基的O—H键断裂和C—O键断裂两大类反应。

(8) 芳醇 arylalcohol

芳烃侧链碳原子上的一个或几个氢原子被羟基取代生成的化合物叫做芳香醇，简称芳醇。例如苯甲醇、β－萘乙醇等都是芳醇。因此芳醇与脂肪醇的区别在于其分子的烃基中含有芳环，与酚的区别在于酚分子中的羟基直接连在芳环上。芳醇除了芳环上容易发生亲电取代反应外，其它的化学性质与脂肪醇相似，但是羟基处于侧链 α 位上的芳醇，例如：



一般比较活泼。

(9) 酚 phenol

芳环上的一个或几个氢原子被羟基取代生成的化合物叫做酚。按照分子中芳环上连接的羟基数目，酚可分为一元酚、二元酚及多元酚。例如苯酚是一元酚，邻苯二酚、对苯二酚是二元酚，多元酚有苯三酚等。按分子中羟基连接的芳环的不同，酚又可分为苯酚、萘酚、蒽酚等，羟基连接在苯环上的酚为苯酚；连接在萘环上的为萘酚；连接在蒽环上的为蒽酚。例如：



酚羟基中的氢容易离解为氢离子，因此与醇羟基相比，具有明显的酸性。

例如苯酚的 pK_a 约为 9.94(一般醇为 15～16)

酚类化合物是非常重要的化工原料，其中最重要的是苯酚。例如苯酚、邻苯二酚、对苯二酚、对甲基苯酚等都是制造树脂、塑料、染料、医药、农药、防腐剂及香料的重要原料。

(10) 醚 ether

分子中含有 C—O—C(醚键)构造特征的化合物叫做醚。因此醚可以看做是醇分子中羟基上的氢原子被烃基取代或水分子中的两个氢原子均被烃基取代生成的化合物。

醚分子中的两个烃基相同时(R—O—R)叫做单醚；两个烃基不同时(R—O—R′)叫做混醚。例如：





其中二烯丙基醚、甲基乙烯基醚由于分子中含有的烃基是不饱和的，故又叫做不饱和醚；二苯醚、苯乙醚由于分子中含有芳基，故又叫做芳香醚，简称芳醚。

乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚等分子中由于含两个或多个醚键，故又称多元醚。



乙二醇二甲醚

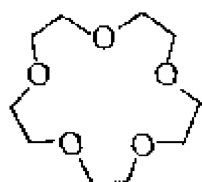


二甘醇二甲醚

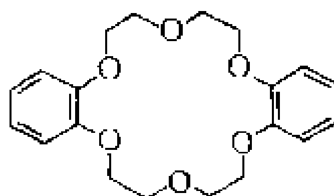
醚键与金属钠不起反应，对碱(如氢氧化钠、氢氧化钾等)、氧化剂和还原剂都很稳定。但可与强酸反应生成鎓盐，甚至发生醚键断裂。在工业上和实验室中，大多数醚主要用作溶剂。

(11) 冠醚 crown ether

冠醚是含有多个醚键的大环醚。其结构多数是对称的，且具有 $\{CH_2CH_2O\}$ 重复单元，其形状很像皇冠，故称冠醚。根据分子中所含碳、氧原子的数目，以 m－冠－n 命名之，m 表示分子中成环碳和氧原子的总数，n 为其中的氧原子数目。例如：



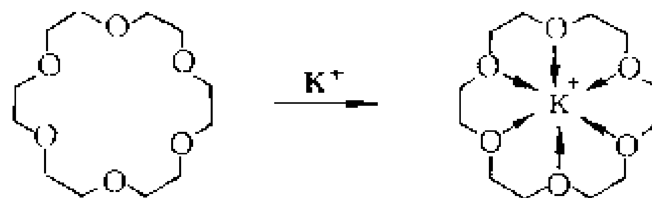
15－冠－5



二苯并 18－冠－6

这类化合物是 1967 年由 Pederson C J 首先发现的。冠醚的一个重要特点

是它能够与金属离子,特别是碱金属离子形成稳定的冠醚－金属离子配合物,并随环的大小不同而与不同的金属离子配合。例如：



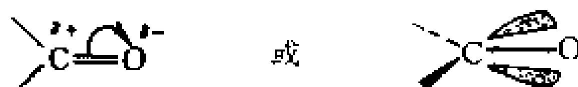
18－冠－6

所以冠醚可用以分离各种金属离子混合物。冠醚更重要的用途是在有机合成中可以加快或使难以进行的反应迅速进行,并具有反应选择性强、产品纯度高等优点,是优良的两相反应的相转移催化剂。

(12) 羰基 carbonyl group

碳原子用一个双键和氧原子相连,所组成的两价原子团 >C=O 叫做羰基。羰基是醛和酮分子的官能团。为了区分通常把醛分子中的羰基叫做醛羰基;酮分子中的羰基叫做酮羰基。

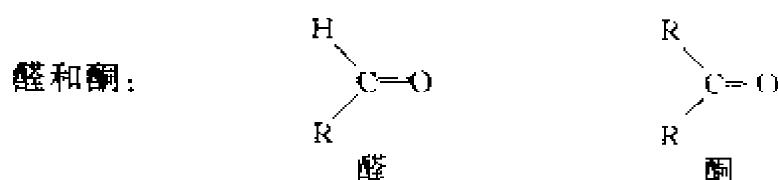
羰基中碳氧双键的成键情形与碳碳双键相似,是由一个 σ 键和一个 π 键构成。但是由于羰基中的氧原子的电负性较大,吸引电子的能力较强,所以 π 电子被拉向氧原子一边,从而使氧原子明显地带有部分的负电荷,碳原子明显地带有部分的正电荷,所以羰基是一极性基团,具有一定的偶极矩。羰基中的电子云分布图如下：



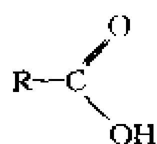
一般说来,由于羰基中带部分正电荷的碳原子比带部分负电荷的氧原子活性大,亲核试剂首先进攻羰基中的碳原子,从而发生亲核加成反应。所以亲核加成反应是羰基的特征反应。

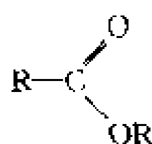
(13) 羰基化合物 carbonyl compound

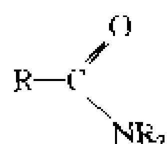
分子中含有羰基的化合物统称为羰基化合物。具有代表性的两类羰基化合物是①醛和酮,②羧酸及其衍生物。

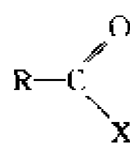


羧酸及其衍生物：


羧酸


酯


酰胺(R = H 或烃基)

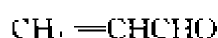

酰卤(X = F, Cl, Br, I)

(14) 醛 aldehyde

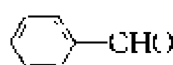
羰基与一个烃基和一个氢原子相连接的化合物叫做醛。可用通式 $R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H$ 表示(甲醛 H_2CO 分子中,羰基与两个氢原子相连)。醛分子中的 —CHO 叫做醛基,是醛的官能团,其中的氢原子又通称"醛氢"。

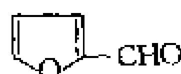
按照醛分子中烃基是饱和的还是不饱和的可将醛分为饱和醛与不饱和醛。例如:

饱和醛:  

不饱和醛:  

按照醛分子中的烃基是脂肪族的还是芳香族的,又可将其分为脂肪醛与芳香醛,上述四例均为脂肪醛,而苯甲醛和糠醛则是芳香醛。


苯甲醛


糠醛

按照醛分子中醛基的数目不同,还可将其分为一元醛、二元醛及多元醛。例如草醛、琥珀醛都是二元醛。


草醛

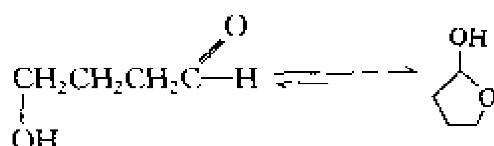

琥珀醛

醛的化学性质十分活泼,其醛羰基上发生亲核加成反应时比相应的酮活泼;且由于醛氢的存在,也比酮更易被许多较弱的氧化剂(如 Tollens 试剂、Fehling试剂、过氧酸等)氧化。因此许多醛是极重要的化工原料和试剂。

(15) 半缩醛 hemiacetal

在催化剂(通常是干燥的盐酸气)作用下,一分子醛和一分子醇加成生成的化合物叫做半缩醛。可用通式 $R\overset{\overset{\large OH}{|}}{\underset{\underset{\large H}{|}}{C}}-OR'$ 表示。R 为醛分子中的烃基,R′为醇分子中的烃基。半缩醛在碱中稳定,在酸性溶液中容易分解成原来的醛和醇。因此在上述反应条件下,半缩醛是一不稳定的中间体,一般很难分离

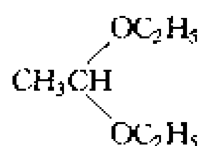
出来。但 γ－或 δ－羟基醛由于自身的羟基和醛基可以加成形成稳定的五元或六元环状半缩醛，故在溶液中主要以半缩醛的形式存在。例如：



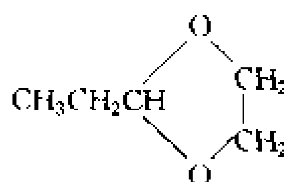
常见的葡萄糖(醛糖)在水溶液中也主要是以半缩醛的形式存在。

(16) 缩醛 acetal

又称醛缩二醇。在催化剂(通常是干燥的盐酸气)作用下，一分子醛与两分子醇(或一分子二元醇)反应，或者使半缩醛与第二个醇分子反应都生成缩醛。其通式为 $\mathrm{R\overset{OR'}{\underset{H}{C}}-OR'}$ [或 $\mathrm{RCH\begin{smallmatrix}O\\ \\O\end{smallmatrix}(CH_2)_n}$]。R 为醛分子中的烃基，R′为醇分子中的烃基，n 一般为 2 或 3。例如：

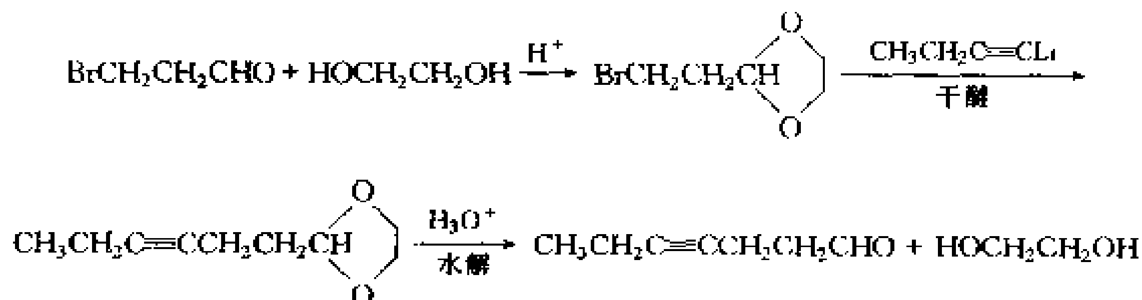


乙醛缩二乙醇



丙醛缩乙二醇

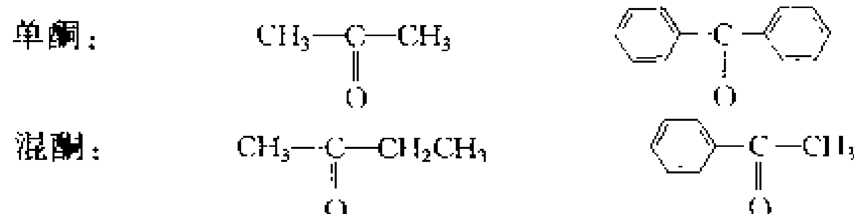
缩醛，像半缩醛一样在稀酸作用下，容易水解为原来的醛和醇，但在碱性条件下，缩醛却十分稳定，且不易被氧化剂氧化。利用这一性质，有机合成中常用来达到反应过程中保护醛基的目的。例如从 3－溴丙醛合成 4－庚炔醛时，就需要保护醛基：



(17) 酮 ketone

羰基碳原子与两个烃基直接相连接的化合物叫做酮。可用通式 $\mathrm{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'}$ 表示。酮分子中的羰基也叫做酮基，是酮的官能团。当 R，R′两

个烃基相同时叫单酮；不同时则叫做混酮，例如：



当 R，R′都是脂肪烃基时叫做脂肪酮，上述丙酮、丁酮是脂肪酮；当 R，R′中一个或二者都是芳香烃基时叫做芳香酮，上述的二苯酮、苯乙酮都是芳香酮。当 R 与 R′相互连接形成闭合的环状结构时，叫做环酮。例如：



环己酮　　　　环十五酮

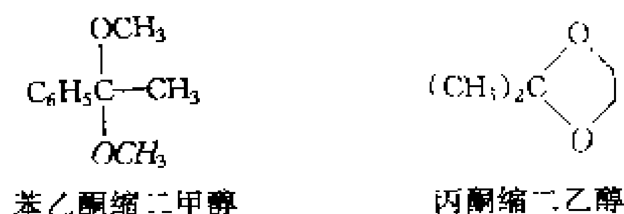
像醛一样，酮也是一类化学性质活泼的化合物，酮羰基也能进行亲核加成反应，但一般比醛羰基的活泼性稍差。许多酮都是重要的化工原料和化学试剂。一些酮是重要的香料，例如紫罗兰酮、樟脑、灵猫酮等。

(18) 半缩酮 hemiketal

在一定条件下，一分子醇与一分子酮加成生成的化合物叫做半缩酮。通式为 $R_2C(OH)—OR'$ 。R 为酮分子中的烃基，R′为醇分子中的烃基。像半缩醛一样，半缩酮也是不稳定的，一般很难分离出来。但 γ－或 δ－羟基酮，由于自身可以形成较稳定的五元或六元环状半缩酮，故主要以半缩酮的形式存在。例如熟知的果糖（酮糖）在水溶液中主要存在的 δ－氧环式（吡喃果糖）及 γ－氧环式（呋喃果糖）都是半缩酮。

(19) 缩酮 ketal

两分子一元醇（或一分子二元醇）与一分子酮在一定条件下缩去一分子水生成的化合物叫做缩酮。可用通式 $R_2C(OR')_2$ 〔或 $R_2C<\!\!(O)_2\!\!>(CH_2)_n$〕表示。式中 R 为酮分子中的烃基，R′为醇分子中的烃基，n 通常为 2 或 3。例如：



苯乙酮缩二甲醇　　　　丙酮缩二乙醇

酮与一元醇即使在酸催化下反应平衡也偏向反应物一边，故很难生成缩酮。但某些二元醇如乙二醇、乙二硫醇、1，3－丙二醇在酸催化下则可与酮反应生成缩酮。故保护酮羰基最常使用的醇是乙二醇或乙二硫醇。

像缩醛一样，缩酮的主要特性是在碱性条件下很稳定，也不易被氧化剂氧化，而在稀酸作用下容易水解成原来的酮和醇，所以在有机合成中常利用这种性质，达到在反应中保护酮基的目的。

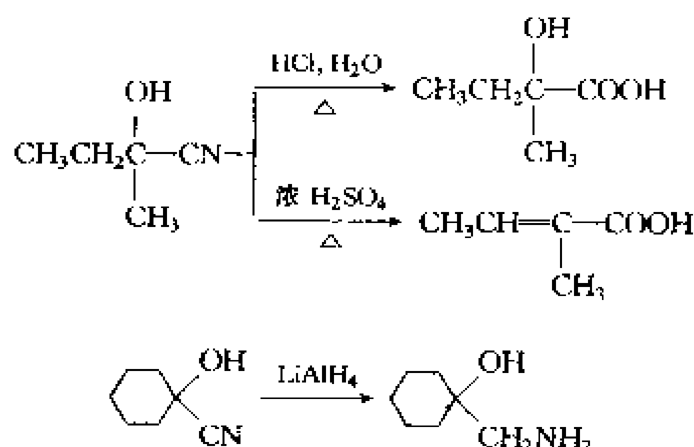
（20）氰醇 cyanohydrin

HCN 与醛或酮分子的羰基加成生成的化合物叫做氰醇，也称为 α－羟基腈。可用通式

$$\begin{matrix} R & & OH \\ & C & \\ (R')H & & CN \end{matrix}$$

表示，式中 R，R′为醛或酮分子中的烃基。

氰醇分子中的氰基通过水解或还原可相应地转变成羧基或氨基，因此氰醇的主要用途是制备 α－羟基酸、α,β－不饱和酸和氨基醇。例如：



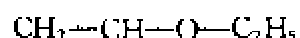
（21）烯醇 enol

一般来讲，凡是分子中同时含有碳碳双键和羟基官能团的化合物都叫烯醇，但严格地说，烯醇仅限于双键碳原子上的一个氢原子被羟基取代所生成的化合物，即分子中含有 $HO-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ 构造的化合物。烯醇分子不稳定，因此一般不能独立存在，而通常存在于与相应的羰基化合物所建立的平衡体系中。例如 2－羟基－1－丙烯（丙酮的烯醇式分子），在纯的丙酮中大约仅占 0.00025%。

苯酚也具有 $HO-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ 的构造特点，但由于具有芳香性，与相应的羰基化合物 ⟨环⟩=O 相比，要稳定得多，故几乎完全以烯醇式存在。

(22) **烯醇醚** enol- ether

连接在双键碳原子上的一个氢原子被一个烷氧基(RO—)取代生成的化合物叫做烯醇醚。例如:



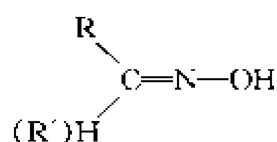
乙烯基乙醚



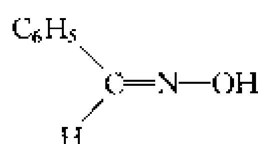
乙烯基醚

(23) **肟** oxime

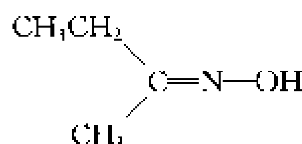
醛或酮分子中的羰基与羟氨($H_2N—OH$)分子中的氨基缩合,脱水而成的一类化合物叫做肟、可用通式表示如下:



式中 R, R′为醛或酮分子中的烃基。由醛生成的肟叫醛肟,由酮生成的肟叫酮肟。例如:



苯甲醛肟

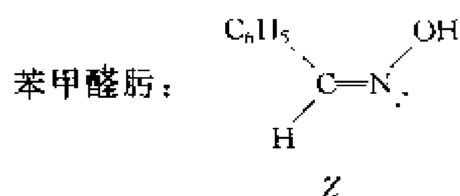


丁酮肟

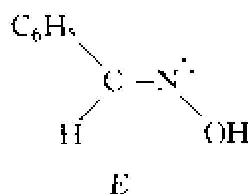
大多数的肟具有很好的结晶,并有其确定的熔点。肟在稀酸中水解即可得到原来的醛或酮。故成肟反应可用以鉴定和分离提纯醛、酮类化合物。

醛肟及不对称的酮肟存在顺、反异构体。例如:

苯甲醛肟:

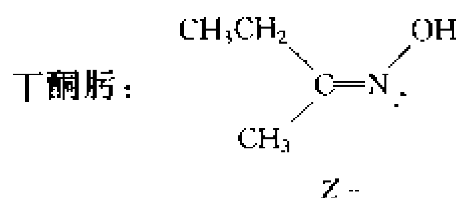


Z

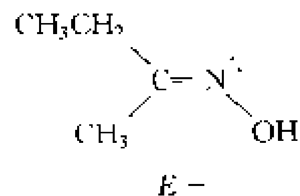


E

丁酮肟:



Z -

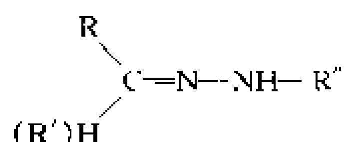


E -

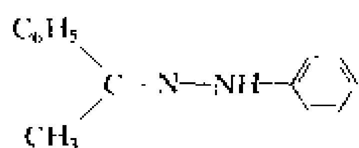
(24) **腙** hydrazone

醛或酮分子中的羰基与肼或取代肼反应生成的化合物叫做腙。可用通式

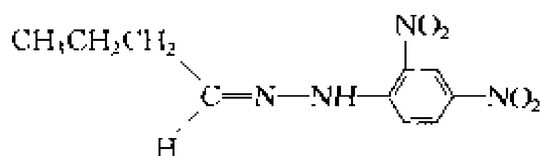
表示如下：



式中 R，R′为醛或酮分子中的烃基；R″为氢原子或取代肼分子中的烃基。醛或酮与苯肼反应生成的腙，叫做苯腙；与 2，4－二硝基苯肼反应生成的腙，叫做 2，4－二硝基苯腙。例如苯乙酮与苯肼反应生成苯乙酮苯腙；丁醛与 2，4－二硝基苯肼反应，则生成丁醛－2，4－二硝基苯腙



苯乙酮苯腙

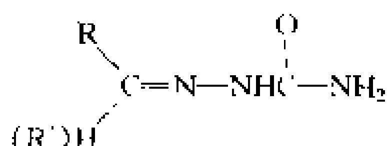


丁醛－2，4－二硝基苯腙

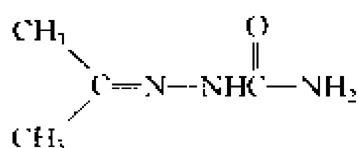
大多数腙都是很好的结晶固体，且各有其特定的熔点。腙在稀酸中水解即可得到原来的肼及原来的醛或酮。所以生成腙的反应是鉴定和分离提纯醛、酮类化合物的常用方法之一。

（25）缩氨脲 semicarbazone

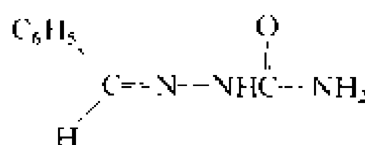
醛或酮分子中的羰基与氨基脲（$H_2N-NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$）反应生成的一类化合物叫做缩氨脲，又称半卡巴腙。可用通式表示如下：



式中 R，R′为醛或酮分子中的烃基。例如丙酮与氨基脲反应生成丙酮缩氨基脲；苯甲醛与氨基脲反应，则生成苯甲醛缩氨基脲。



丙酮缩氨基脲



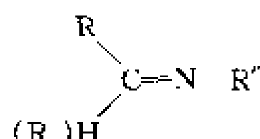
苯甲醛缩氨基脲

像肟、腙一样，绝大多数醛或酮的缩氨脲是很好的结晶体，并各有其特定的熔点；在稀酸中水解也可立即得到原来的醛或酮。故生成缩氨脲的反应也

可用来鉴定或分离提纯醛或酮。

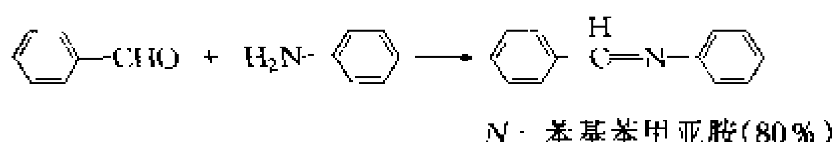
(26) Schiff 碱

醛或酮分子中的羰基与伯胺分子中的氨基加成,脱水而成的一类化合物,叫做 Schiff 碱。Schiff 碱实际是一种亚胺。可用通式表示如下:



式中 R,R′为醛或酮分子中的烃基;R″为伯胺分子中的烃基。

Schiff 碱通常不稳定,特别是脂肪族的 Schiff 碱,很容易分解。但芳香族的 Schiff 碱比较稳定,可以分离出来。例如:



N-苯基苯甲亚胺(80%)

(27) 羧基 carboxy group

一个羟基与羰基中的碳原子相连接构成的基团 —C(=O)—OH 叫做羧基。羧基是羧酸分子的官能团。另外在卤代酸、氨基酸、羟基酸、氧代酸等类化合物中也含有羧基。

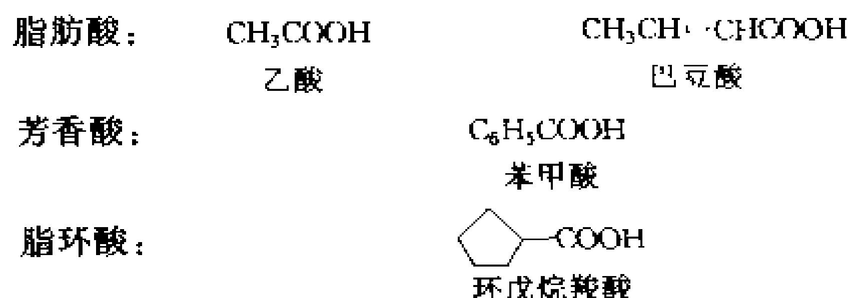
(28) 羧酸 carboxylic acid

分子中含有羧基(—COOH)的化合物叫做羧酸。羧基是羧酸的官能团。羧酸的通式为 RCOOH,式中 R 为烃基或氢原子。R 是脂肪烃基时,为脂肪酸;R 是芳香烃基时,为芳香酸;R 是脂环烃基时,为脂环酸。例如:

脂肪酸: CH_3COOH 乙酸　　$CH_3CH=CHCOOH$ 巴豆酸

芳香酸: C_6H_5COOH 苯甲酸

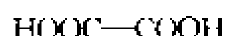
脂环酸:



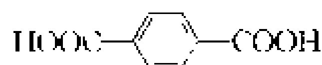
环戊烷羧酸

按烃基 R 是饱和的还是不饱和的,羧酸又可分为饱和酸(如上述的乙酸、环戊烷羧酸)和不饱和酸(如巴豆酸)。按羧基的数目,羧酸又可分为一元酸(上述举例均为一元酸)、二元酸和多元酸。例如:

二元酸:

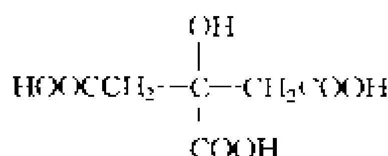


草酸



对苯二甲酸

多元酸：



柠檬酸

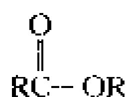
羧酸多为弱酸，一元羧酸中酸性最强的是甲酸。羧酸的反应主要发生在官能团羧基及 α－氢上。某些羧酸被加热时，容易发生脱羧反应。例如草酸、丙二酸、3－丁酮酸等。

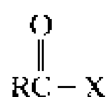
(29) 羧酸衍生物 carboxylic acid derivative

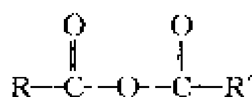
羧酸分子的羧基中的羟基分别被烷氧基(—OR)、卤素原子(Cl, Br, I)、酰氧基(—O—C—R)、氨基($—NH_2$)等原子或基团取代，生成的化合物统称为

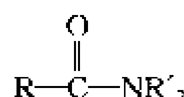


羧酸衍生物。可用通式 RCOZ 表示。式中 Z 是烃氧基时，为羧酸酯；Z 是卤素原子时，为酰卤；Z 是酰氧基时，为羧酸酐；Z 是氨基时，为酰胺。所以，通常羧酸衍生物主要指的是羧酸酯、酰卤、羧酸酐及酰胺四类化合物。









羧酸酯　酰卤(X = Cl, Br, I)　羧酸酐(R′ = H 或烃基)　酰胺(R′ = H 或烃基)

(30) 酰卤 acyl halide

羧酸分子的羧基中的羟基被卤素原子取代后，生成的化合物叫做酰卤。因此它可以看做是羧酸与氢卤酸形成的混合酸酐，可用通式 RCOX 表示。式中 R 为烃基，X 为卤素原子。当 X 是氯时，叫做酰氯；X 是溴时，叫做酰溴。酰氯和酰溴是酰卤中最常见的两类化合物。例如：



苯甲酰氯



丙酰溴

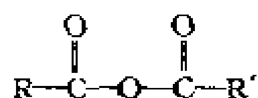
酰卤是羧酸衍生物中最活泼的一类化合物。它容易与水、醇、氨(或伯、仲胺)反应，分别生成羧酸、羧酸酯和酰胺，反应速率比相应的羧酸酯、酸酐都快。合成反应中，酰卤是常用的酰基化试剂。

(31) 酸酐 anhydride

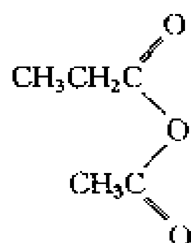


羧酸分子的羧基中的羟基被酰氧基(—O—CR)取代后，生成的化合物

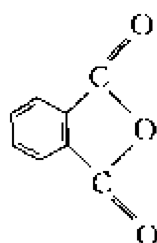
叫做羧酸酐，简称酸酐。通常酸酐是由两分子一元羧酸分子间脱水或一分子二元羧酸分子内脱水而成。一元羧酸脱水而成的酸酐可用通式表示如下：



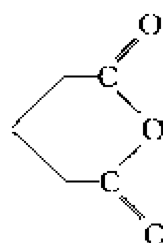
式中 R，R′是不同的烃基时，称为混合酸酐，简称混酐。二元羧酸分子内脱水得到环状酸酐。例如：



乙丙酐



邻苯二甲酸酐

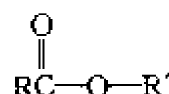


戊二酸酐

像酰卤一样，酸酐也可以与水、醇、氨(或伯、仲胺)发生反应，分别生成羧酸、酯和酰胺。但不如酰卤活泼。酸酐也是酰基化反应中常用的酰基化试剂。

(32) 羧酸酯 carboxylic acid ester

羧酸分子的羧基中的羟基被烃氧基(RO—)取代而生成的化合物叫做羧酸酯。可用通式表示如下：



式中 R，R′为烃基，其中 R 也可以是氢原子；R 和 R′可以是相同的，也可以不同。R′为芳烃基时，又叫酚酯。γ－或 δ－羟基酸分子内的羟基和羧基间脱去一分子水后生成环状结构的酯，称为内酯。两分子 α－羟基酸分子间的羟基和羧基相互缩合，脱去两分子水而生成的酯，称为交酯。例如：



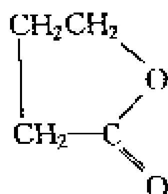
乙酸乙酯



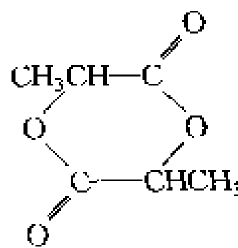
苯甲酸乙酯



乙酸苯酚酯



γ－丁内酯



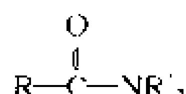
丙交酯

低碳数的酯通常是液体，具有香味，可用作溶剂或香料；一些高碳数的酯

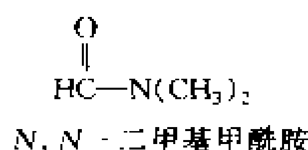
例如油脂、蜡则是食品工业和化学工业的重要原料。

(33) 酰胺 amide

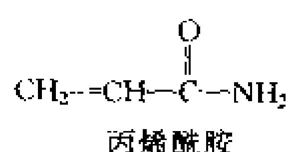
羧酸分子的羧基中的羟基被氨基取代后，生成的化合物称为酰胺。可用通式表示如下：



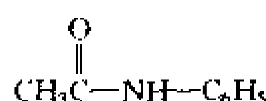
式中 R, R′为烃基或氢原子。R′为烃基时，又称为 *N* – 取代(或 *N*, *N* – 二取代)酰胺；通过一个酰胺键构成环状结构的酰胺，叫做内酰胺。例如：



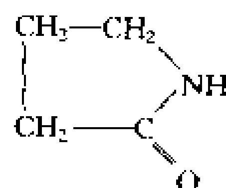
N, *N* – 二甲基甲酰胺



丙烯酰胺



乙酰苯胺

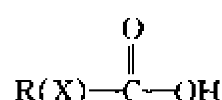


γ – 丁内酰胺

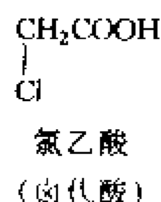
酰胺通常都是中性化合物。水解可生成羧酸；还原可得到胺。非取代的酰胺经脱水可得到腈。

(34) 取代酸 substituted acid

羧酸分子中烃基上的氢原子被其它原子或基团取代的化合物统称为取代酸。可用通式表示如下：

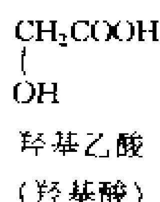


式中 R 是脂肪烃基时，为脂肪族取代酸；R 是芳烃基时，为芳取代酸。X 可以是卤素原子、羟基、氨基、烃氧基、酰基、氰基等。取代酸通常特指脂肪族取代酸。在脂肪族取代酸中，被卤素原子取代的称为卤代酸；被羟基取代的称为羟基酸；被氨基取代的称为氨基酸；被烃氧基取代的称为醚酸；被酰基取代的为醛酸或酮酸；被氰基取代的为氰基酸。例如：



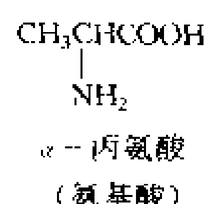
氯乙酸

(卤代酸)



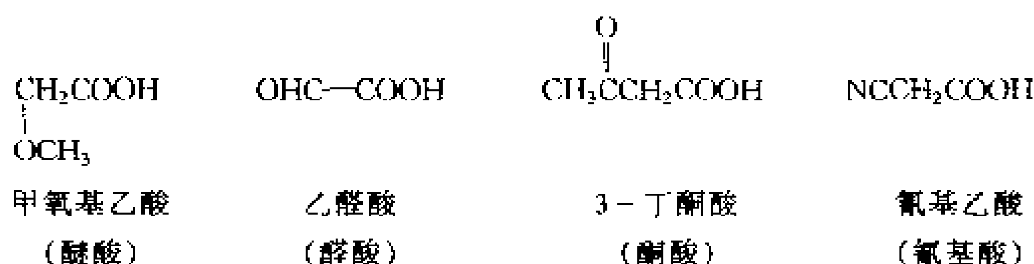
羟基乙酸

(羟基酸)



α – 丙氨酸

(氨基酸)



(35) **卤代酸** halogenated acid

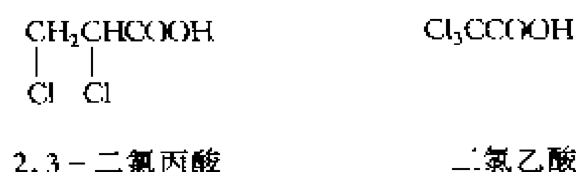
羧酸分子中烃基上的氢原子被卤素原子取代生成的化合物叫做卤代酸。通式为 $R\leftarrow X)_n COOH$。R是脂肪烃基(或脂环烃基)时，为脂肪族卤代酸，例如：



R是芳烃基时，为芳卤酸，例如：



式中X为氟、氯、溴和碘。当 n 大于1时，为多卤代酸，例如：

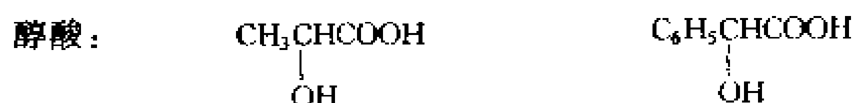


在脂肪族卤代酸中，按卤原子在烃基上的位置不同，分为 α－，β－，γ－，δ－…卤代酸。卤原子处在 α 位的叫 α－卤代酸，处于 β 位的叫 β－卤代酸，依次类推。α－，β－卤代酸，由于卤原子较大电负性而产生的吸电子诱导效应使其酸性增强；处于距羧基更远的卤原子对其酸性的影响几乎消失。卤素的诱导效应次序为：F＞Cl＞Br＞I。

(36) **羟基酸** hydroxy acid

分子中同时含有羧基和羟基的化合物叫做羟基酸。羟基和羧基均连接在脂肪族碳链上的羟基酸称为醇酸；羟基和羧基均连接在芳环上的则称为酚酸。例如：

醇酸：



酚酸：



醇酸按羟基在烃基上的位置不同，分为 α－，β－，γ－，δ－等羟基酸。羟基处于 α 位的羟基酸称为 α－羟基酸，处于 β 位的叫 β－羟基酸，依次类推。羟基连接在碳链末端的通常称为 ω－羟基酸。

醇酸受热时脱水。α－羟基酸易在两分子间脱水生成交酯；β－醇酸脱水生成 α，β－不饱和酸；γ－和 δ－醇酸脱水则生成五元环和六元环的内酯；羟基距羧基更远的醇酸分子间脱水生成聚酯。

(37) 醛酸 aldehydic acid

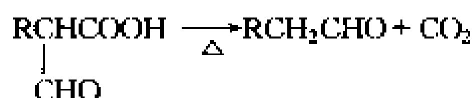
凡是分子中既含有醛基(—CHO)又含有羧基(—COOH)的化合物都叫做醛酸。例如：



其中前者为芳香族醛酸，后者为脂肪族醛酸。脂肪族醛酸按照醛基与羧基的相对位置不同，可分为 α－，β－，γ－…醛酸。乙醛酸是 α－醛酸；丙醛酸是 β－醛酸。

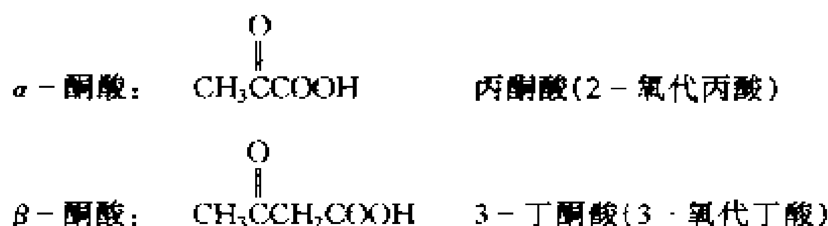
由于醛酸分子中既含有醛基又含有羧基，因此醛酸分子通常既能发生醛的一些特征反应，又可以发生羧酸的一些反应。但是由于分子中醛基与羧基的相互影响，与醛或羧酸相比，会表现出一些差异来。在脂肪族醛酸中，α－醛酸和 β－醛酸由于受醛羰基的影响，受热时容易发生脱羧反应。例如：



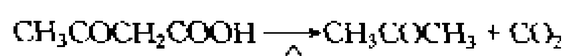


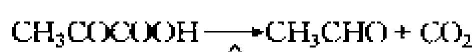
(38) 酮酸 keto acid

凡是分子中同时具有酮基和羧基的化合物都叫做酮酸，又称氧代酸。按照羰基和羧基的相对位置不同，可分为 α－，β－，γ－…酮酸。例如：



像 α－或 β－醛酸一样，α－酮酸、β－酮酸受热也容易发生脱羧反应。例如：



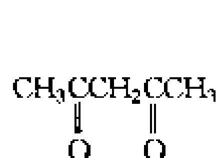


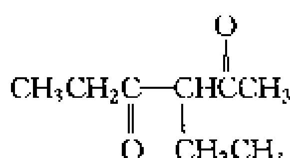
(39) β－二酮 β－diketone

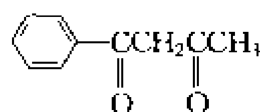
分子中两个羰基被一个饱和碳原子隔开的二元酮叫做 β－二酮。可用通式表示如下：



式中 R，R″为烃基；R′可以是氢原子，也可以是烃基。例如：



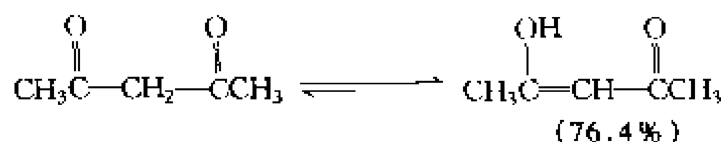


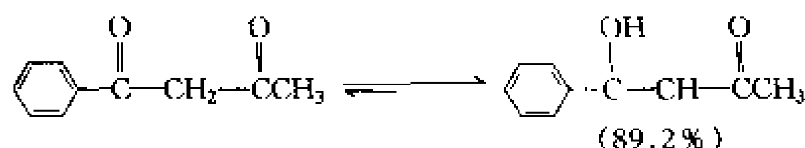


乙酰丙酮　　3－乙基－2，4－己二酮　　4－苯基－2，4－丁二酮

β－二酮中以两个羰基之间的饱和碳上连有氢原子的化合物最为重要。因为此类化合物在碱作用下容易形成碳负离子，而使其能发生许多反应。所以在增长碳链的有机合成中是一类重要的试剂。

β－二酮比一般的羰基化合物更易发生互变异构，生成相应的烯醇式化合物。例如在纯液态中，乙酰丙酮以 76.4％的烯醇式结构存在，而 4－苯基－2，4－丁二酮（又叫苯甲酰丙酮）的烯醇式结构则高达 89.2％。



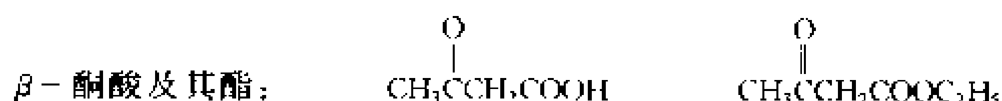


(40) β－二羰基化合物 β－dicarbonyl compound

凡是分子中两个羰基被一个饱和碳原子隔开，即具有 —C(=O)CH₂C(=O)— 构造

的化合物都叫做β-二羰基化合物，又叫做1,3-二羰基化合物。β-二羰基化合物主要包括β-二酮、β-酮酸及其酯、β-二元羧酸及其酯等。例如：

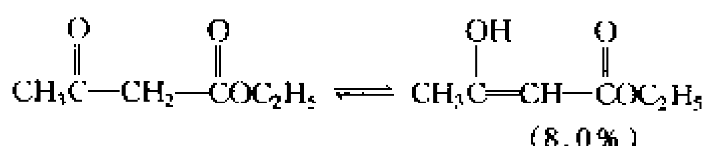






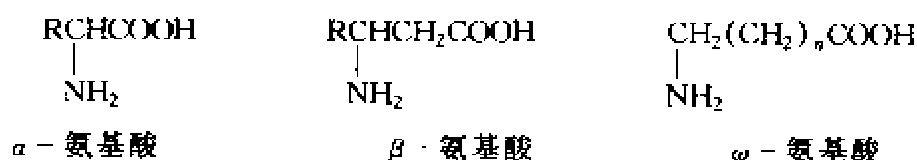
在β-二羰基化合物分子中，两个羰基之间的亚甲基上的氢原子具有较大的酸性，例如β-二酮、β-酮醛、β-酮酸酯、β-二羧酸酯等，它们的pK_a一般在9～14之间，故在碱的作用下容易形成碳负离子，而碳负离子是一良好的亲核试剂，可与许多类化合物(例如卤代烷、醛、酮、酰卤、酯、烯胺等)发生反应，所以许多β-二羰基化合物是重要的有机合成试剂。

除了β-二酮外，大多数β-二羰基化合物也比较容易发生互变异构，生成相应的烯醇式异构体。例如乙酰乙酸乙酯：

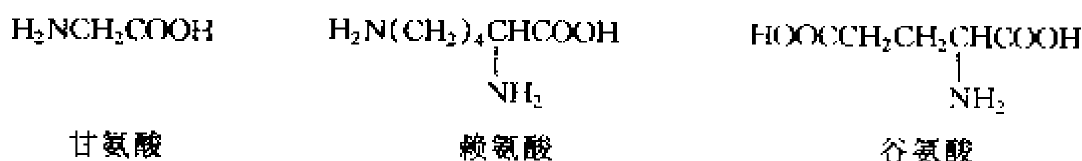


(41) 氨基酸 amino acid

分子中既含有氨基又含有羧基的有机化合物叫做氨基酸。按氨基与羧基的相对位置不同，氨基酸可分为α-，β-，γ-…ω-氨基酸。例如：



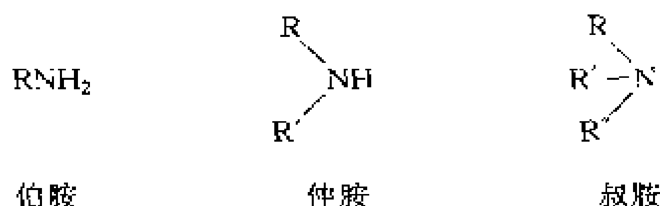
在氨基酸中，氨基和羧基的数目可以相等，也可以不等。氨基和羧基相等的为中性氨基酸，例如甘氨酸；氨基多于羧基的为碱性氨基酸，例如赖氨酸；而羧基多于氨基的则为酸性氨基酸，例如谷氨酸。



受热时，α－氨基酸发生分子间脱水，生成交酰胺；β－氨基酸分子内脱去一分子氨(NH_3)，生成 α，β－不饱和酸；γ－及 δ－氨基酸则易分子内脱水，分别生成 γ－和 δ－内酰胺；氨基距羧基更远的氨基酸受热后，生成链状的聚酰胺。氨基酸中最重要的是 α－氨基酸。因为从蛋白质中得到的氨基酸均为 α－氨基酸，即 α－氨基酸是构成蛋白质的基石。除甘氨酸外，从蛋白质得到 20 余种氨基酸都含有手性碳原子，且它们的构型都是 L 型。

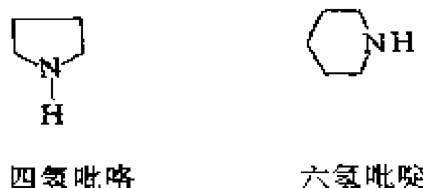
(42) 胺 amine

氨分子中的氢原子部分或全部被烃基取代后的衍生物，统称为胺。按氮原子上连接的烃基数目不同，可把胺分为伯胺、仲胺和叔胺。它们的通式可表示如下：



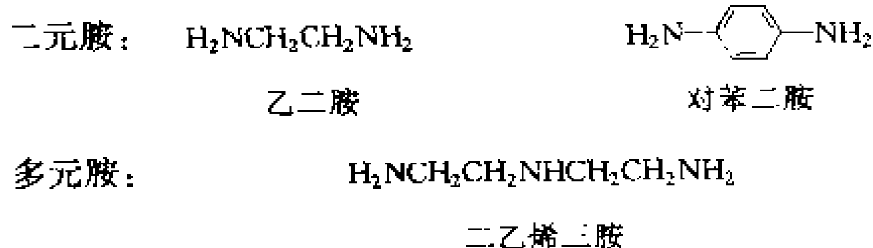
伯胺　　仲胺　　叔胺

式中的 R，R′和 R″可以是相同的烃基，也可以是不同的。当 R，R′和 R″都是脂肪烃基时，为脂肪胺；当 R，R′和 R″其中只要有一个是芳烃基时，便为芳香胺，简称芳胺。例如 CH_3NH_2，$CH_3NHCH_2CH_2CH_3$ 和 $(C_2H_5)_3N$ 分别是脂肪族的伯胺、仲胺和叔胺；而 $C_6H_5NH_2$，$C_6H_5NHCH_3$ 和 $C_6H_5N(CH_3)_2$ 则分别是芳香族的伯胺、仲胺和叔胺。另外环状的四氢吡咯、六氢吡啶是脂肪族的仲胺。



四氢吡咯　　六氢吡啶

按照分子中氨基(—NH_2)的数目不同，胺又可分为一元胺、二元胺和多元胺。上述的胺都是一元胺。



多元胺：　$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

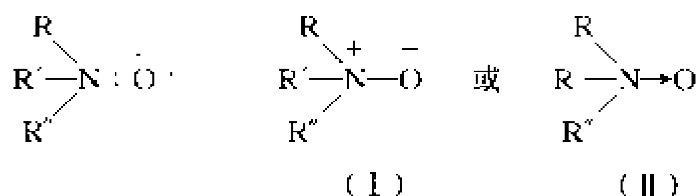
二乙烯三胺

所有胺的性质都与氨相似，具有碱性，但强弱不同。通常芳胺的碱性较脂肪胺弱。伯胺与亚硝酸作用能生成极重要的重氮化合物。许多胺是合成染

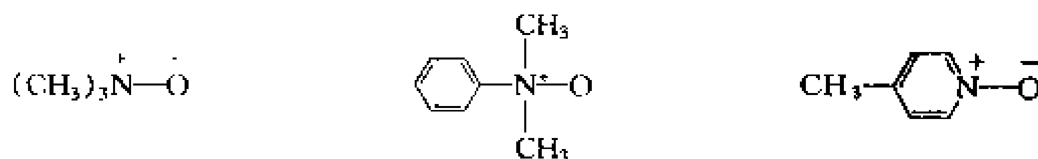
料、药物等有机化学工业的重要中间体。

(43) 胺氧化物($R_3N\rightarrow O$) amine oxide

一个氧原子与叔胺分子中的氮原子相结合而成的化合物，叫做胺氧化物，又称氧化胺。胺氧化物的电子结构是分子中氮原子上的孤电子对与氧原子以配价键相结合，故胺氧化物以通式(Ⅰ)或(Ⅱ)表示其结构：

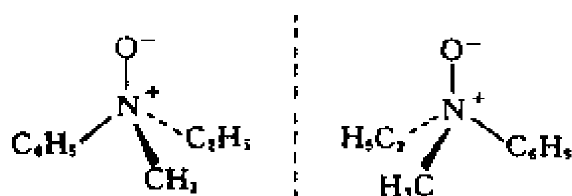


式中的 R，R′和 R″为叔胺分子中的烃基，它们可以是相同烃基，也可以是不同的。例如：

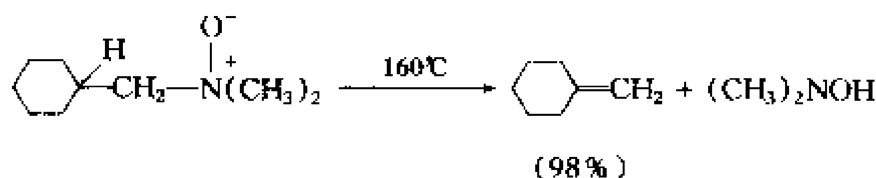


氧化三甲胺　　*N*－氧化－*N*，*N*－二甲基苯胺　　*N*－氧化－4－甲基吡啶

胺氧化物具有四面体构型，氮原子处于四面体的中心，所以当氮上连接的三个烃基不同时，存在一对具有光学活性的对映体。例如：



β－碳上有氢原子的胺氧化物，当加热到 150～200℃时，发生顺式消除，生成羟胺及烯。例如：



(44) 季铵盐 quaternary ammonium salt

铵盐($H_4\overset{+}{N}X^-$)分子中氮原子上的四个氢原子全部被烃基取代生成的化合物叫做季铵盐。通式为 $R_4\overset{+}{N}X^-$。式中 R 为烃基，它们可以是同一烃基，也可以是不同的烃基；X 可以是卤素负离子，也可以是羧酸负离子(如

CH_3COO^-)等，但最常见的是卤素负离子。例如：

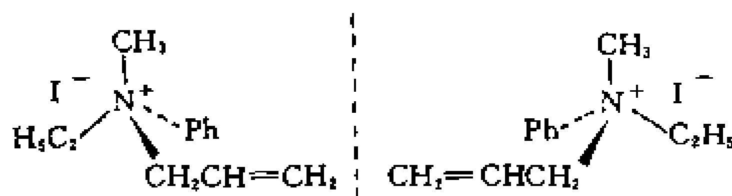






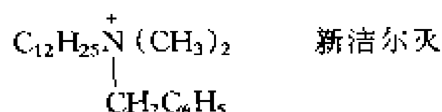
溴化四丁铵　　　　氯化三甲基苄基铵　　　　乙酸四甲铵

季铵盐分子中的氮原子以四个 sp^3 杂化轨道分别与四个烃基中的碳原子的杂化轨道形成四个 σ 共价键，故季铵盐正离子也是四面体结构。这样，当氮原子上连接的四个烃基不同时，季铵盐正离子就具有手性，存在一对对映异构体。例如碘化甲基乙基烯丙基苯基铵已被拆分为右旋体和左旋体。



季铵盐具有盐的特性，大多数能溶于水，而不溶于非极性有机溶剂。高温下可分解成卤代烃和叔胺；与强碱（通常用湿的 Ag_2O）作用生成季铵碱（$R_4\overset{+}{N}\overset{-}{O}H$）。

季铵盐是一类重要的化合物。具有一个 C_{12} 以上的烷基的季铵盐是一种阳离子表面活性剂，这种表面活性剂又叫做翻转肥皂(invert soap)。季铵盐还是一类广谱、高效的杀菌剂，例如：



在有机合成中，季铵盐像冠醚一样，也是一类经常使用的相转移催化剂，其中最常用的是氯化三乙基苄基铵(TEBAC)及溴化四丁基铵等。

(45) 季铵碱 quaternary ammonium base

氢氧化铵($H_4\overset{+}{N}\overset{-}{O}H$)分子中氮原子上的四个氢原子全部被烃基取代生成的化合物叫做季铵碱。通式为 $R_4\overset{+}{N}OH$。式中 R 为烃基，它们可以是相同的烃基，也可以是不同的烃基，例如：

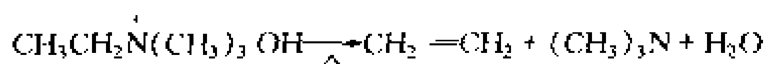




氢氧化四甲铵　　　　氢氧化三甲基丙基铵

季铵碱一般由季铵盐与强碱（通常为湿的 Ag_2O）作用而得。是一种强碱，

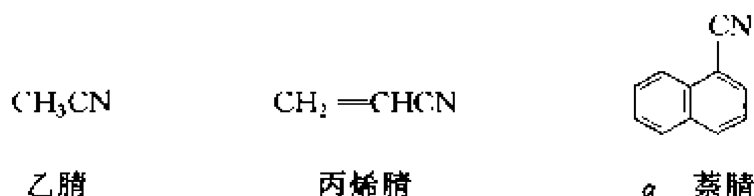
其碱性强度与氢氧化钠或氢氧化钾相近。具有 β－氢原子的季铵碱受热时分解，生成烯烃和叔胺。例如：



季铵碱易溶于水，而不溶于非极性溶剂。强碱性的季铵型离子交换树脂（如 SBⅠ，SBⅡ）中的官能团就是季铵碱。

(46) 腈 nitrile

氢氰酸（HCN）分子中的氢原子被烃基取代生成的化合物叫做腈。腈的官能团是氰基（—C≡N），其结构类似于乙炔。通式为 RCN。例如：

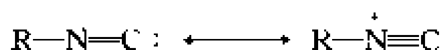


乙腈　　丙烯腈　　α－萘腈

腈分子一般具有较大的偶极矩，例如乙腈的偶极矩为 4.0D，所以腈是一类高极性的化合物。在酸或碱的催化下，腈可水解生成羧酸；在一定条件下，可控制水解反应停止在酰胺阶段；催化加氢或用 $LiAlH_4$ 还原则得到伯胺。

(47) 异腈 isonitrile

烃分子中的氢原子被异氰基（—NC）取代生成的化合物叫做异腈，又称为胩。通式为 RNC。异腈是腈的异构体，其结构表示如下：



通常人们用 $R-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$ 表示异腈的结构。

异腈具有恶臭。对碱相当稳定，但在稀酸中水解生成伯胺和甲酸；以氢化铝锂还原可得仲胺；长时间加热可发生异构化反应，生成相应的腈。

(48) 硝基烷 nitroalkane

烷烃分子中的一个或几个氢原子被硝基（$-NO_2$）取代生成的化合物叫做硝基烷。通式为 $R-NO_2$。例如：



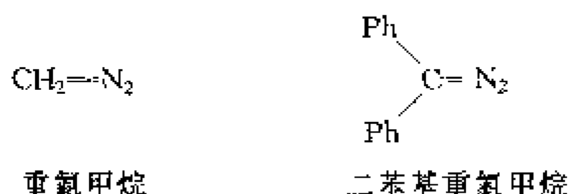
硝基甲烷　　2－硝基丙烷

硝基是一个强的吸电子基，所以一般硝基烷具有较大的偶极矩，例如硝基甲烷的偶极矩为 3.4D。硝基烷通常具有一定的稳定性，故液体硝基烷是一优良

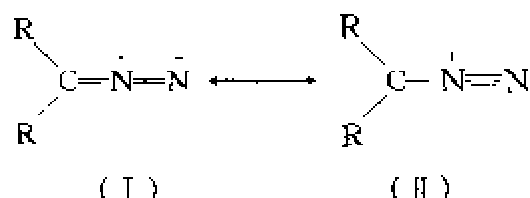
的极性非质子溶剂，可以溶解许多有机化合物。经催化氢化或在酸条件下还原，硝基烷都可转变成伯胺。含有 α－氢原子的硝基烷具有酸性，例如 2－硝基丙烷的 pK_a 值为 7.8。

(49) 重氮烷 diazoalkane

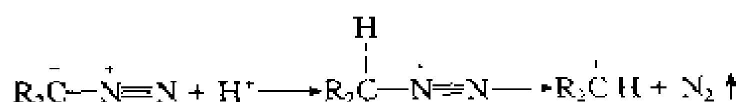
烃分子中同一饱和碳原子上的两个氢原子被重氮基（$=N_2$）取代生成的化合物叫做重氮烷。其通式为 $R_2C=N_2$，式中 R 为烃基或氢原子。例如：



重氮烷的共振结构表示如下：



从共振结构式（Ⅱ）可以看出重氮烷容易质子化，生成容易释放氮的重氮离子：

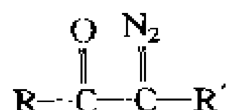


因此，重氮烷可以与一些带有酸性氢的化合物，例如羧酸、酚、醇等发生烷基化反应；在光照或加热条件下，重氮烷能像叠氮化物那样分解，失去氮产生碳烯，例如：

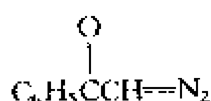


(50) α－重氮酮 α－diazokatone

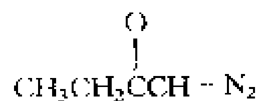
酮分子中的一个 α－碳原子上的两个氢原子被重氮基（$=N_2$）取代生成的化合物叫做 α－重氮酮。其通式表示如下：



式中 R 为烃基，R′可以为 H。例如：

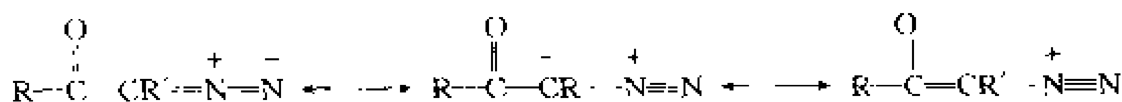


α－重氮苯乙酮

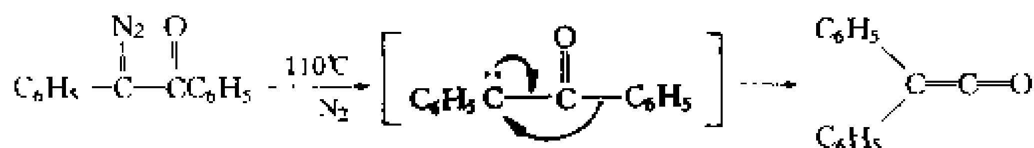


重氮甲基乙基酮

α－重氮酮的共振结构如下：



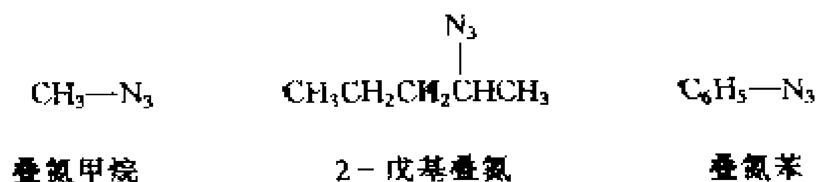
与叠氮化合物相似，在加热或紫外光照射下，α－重氮酮分解，释放出氮气生成酰基碳烯，后者极易发生重排，生成烯酮。该重排称为 Wolff 重排。例如：



烯酮水解得到相应的羧酸；醇解得到相应的酯。

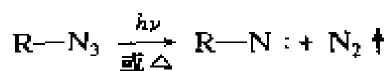
(51) 叠氮化合物 azide

烃分子中的一个氢原子被叠氮基（$-N_3$）取代生成的化合物叫做叠氮化合物。通式为 RN_3。式中 R 为烷基或芳基。所以叠氮化合物也可看做是叠氮酸（HN_3）的烷基或芳基衍生物。例如：

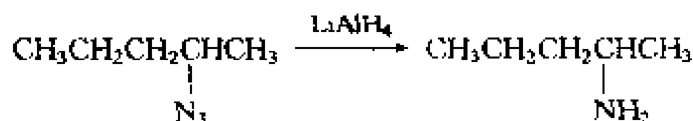


叠氮甲烷　　2－戊基叠氮　　叠氮苯

类似于重氮化合物，烷基和芳基叠氮化物在光照或加热条件下，易发生分解，释放氮气生成相应的氮烯：

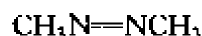


烷基叠氮化物通过催化加氢或 $LiAlH_4$ 还原，生成伯胺，这是制备纯净伯胺的有效方法。例如：



(52) 偶氮化合物 azo compound

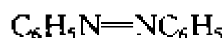
偶氮基（—N═N—）与两个烃基相连接而成的化合物叫做偶氮化合物。通式为 R—N═N—R′。式中 R，R′为烃基。例如：



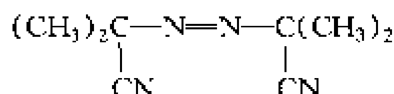
偶氮甲烷



烯丙基偶氮丙烷

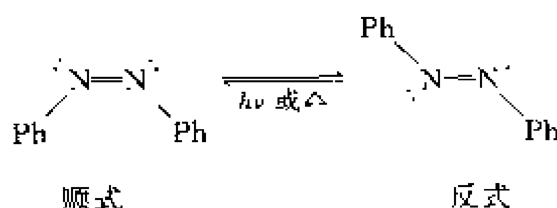


偶氮苯



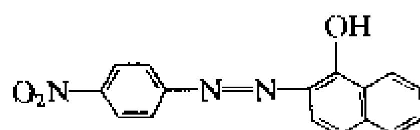
偶氮二异丁腈

偶氮化合物通常具有顺、反异构体。反式异构体比顺式稳定，故偶氮化合物一般以反式异构体存在。在光照或加热时，反式异构体可部分地转变成顺式异构体。例如偶氮苯：

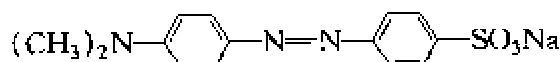


顺式　　　　反式

一些偶氮化合物在光照或加热时，容易分解，释放出氮气并产生自由基。故偶氮化合物也是产生自由基的重要来源之一。在一些自由基反应（如自由基聚合反应）中常用作引发剂，偶氮二异丁腈即是常用的一种引发剂。但当偶氮基两端的烃基 R，R′均为芳基时，这样的偶氮化合物通常十分稳定，光照或加热均不能使其分解，从而也不能产生自由基。一些取代的芳香族偶氮化合物是常用的染料（偶氮染料）和分析化学中的酸、碱指示剂。例如对位红（染料）和甲基橙（指示剂）：



对位红



甲基橙（钠盐）

(53) 重氮盐 diazonium salt

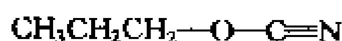
分子中含有正的重氮离子基（$-\overset{+}{N}\equiv N$）的盐叫做重氮盐。通式为 $R-\overset{+}{N}\equiv N\ X^-$。式中 R 为烃基，X 为卤素负离子或酸根。R 是脂肪烃基时，为脂肪族重氮盐；R 是芳烃基时，为芳香族重氮盐。脂肪族重氮盐一般不稳

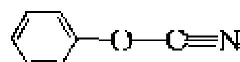
定，易分解释放出氮气。芳香族重氮盐在一定条件下可稳定存在，所以重氮盐中的烃基R通常为芳基。

重氮盐一般都溶于水，其水溶液能导电。干燥的重氮盐一般不稳定，易爆炸，但氟硼酸重氮盐 $Ar\overset{+}{N}_2BF_4^-$ 以及重氮盐与氯化锌的复盐 $Ar\overset{+}{N}_2X^- \cdot ZnCl_2$ 比较稳定，在高温下才能分解。重氮盐分子中的重氮基易被羟基、卤素、氰基、氢原子等取代，放出氮气生成相应的酚、卤代芳烃、芳基腈、芳烃等化合物。重氮正离子是一弱的亲电试剂，因此重氮盐与一些活泼的芳香族化合物，例如芳胺、酚等发生偶合反应，生成偶氮化合物。用亚硫酸钠或氯化亚锡与盐酸还原重氮盐，生成芳香肼。其中的偶合反应是工业上用来合成偶氮染料的重要反应之一。重氮盐是一类非常重要的化合物，主要作为有机合成的反应中间体，用来制备偶氮染料、氟代及碘代芳烃、芳肼等化合物。

(54) 氰酸酯 cyanate

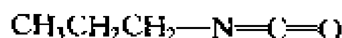
氢氰酸(HCN)分子中的氢原子被烃氧基取代生成的化合物叫做氰酸酯。通式为 R—O—C≡N，因此氰酸酯也可看做是醇(或酚)分子中的羟基上的氢原子被氰基(—CN)取代的产物。式中R可以是脂肪烃基，也可以是芳基。例如：

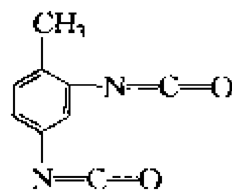

正丙基氰酸酯


苯基氰酸酯

(55) 异氰酸酯 isocyanate

烃分子中一个或多个氢原子被异氰酸基(—N=C=O)取代生成的化合物叫做异氰酸酯。通式为 $R\leftarrow N=C=O)_n$。式中R可以是脂肪烃基，也可以是芳烃基；n 可以是1，2或3等。例如：


正丙基异氰酸酯

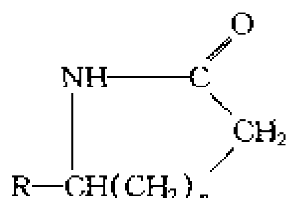

甲苯－2，4－二异氰酸酯

异氰酸酯类似于烯酮，非常活泼，容易与水、醇、胺等有活泼氢的化合物反应。芳烃的二或三异氰酸酯是合成聚氨酯类树脂的重要原料。

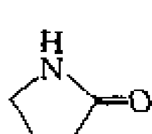
(56) 内酰胺 lactam

由同一氨基酸分子中的氨基和羧基分子内脱水而形成的酰胺，叫做内酰

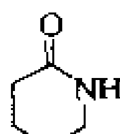
胺。可用通式表示如下：



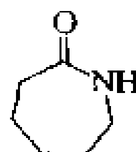
式中 R 为氢原子或烃基。例如：



γ-丁内酰胺

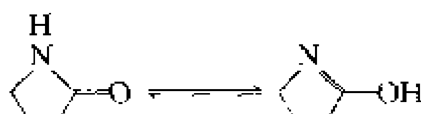


δ-戊内酰胺



ε-已内酰胺

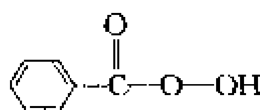
γ-丁内酰胺又称四氢吡咯酮，存在着酮式-烯醇式互变异构：



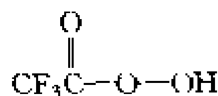
因此，氮原子进行烃基化，例如甲基化反应，可生成 N-烃基四氢吡咯烷酮。ε-已内酰胺可以聚合成线型聚酰胺，用以制造合成纤维锦纶。在青霉素、头孢素等药物的结构中都含有 β-内酰胺环，它是这类抗生素抗菌活性所必需的结构成分。

（57）过氧酸 peracid

过氧化氢（HOOH）分子中的一个氢原子被酰基（RCO—）取代生成的化合物叫做过氧羧酸，简称过氧酸。通式可表示为 R-C(=O)-O—OH，式中 R 可以是脂肪烃基，也可以是芳烃基。例如：

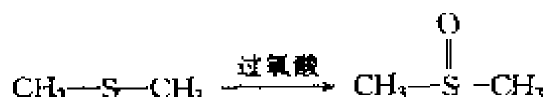


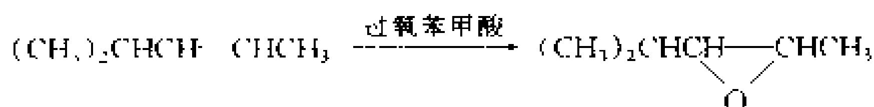
过氧苯甲酸



三氟过氧乙酸

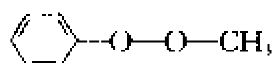
过氧酸是一氧化剂，它可以使许多类化合物氧化，例如，氧化硫醚成亚砜，氧化碳碳双键成环氧化合物。

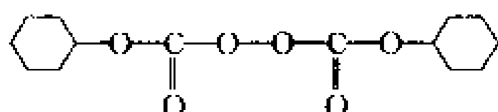
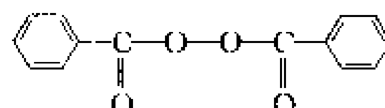




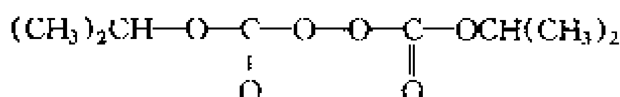
(58) **二取代过氧化物** disubstituted peroxide

过氧化氢(HOOH)分子中的两个氢原子被两个烃基(或其它基团)取代生成的化合物统称为二取代过氧化物。通式为 ROOR′，式中 R, R′可以是烃基、酰基、烷氧甲酰基等。R, R′均是烃基时，叫做过氧化烃；R, R′均是酰基时，叫做过氧化二酰；R, R′均为烷氧甲酰基时，叫做过氧化二碳酸酯……例如：

过氧化烃：$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$ 

过氧化二酰： 

过氧化二碳酸酯：



二取代过氧化物是常用的自由基反应的引发剂。过氧化二酰及过氧化二碳酸酯广泛用于聚合反应中。

(59) **硫醇** mercaptan

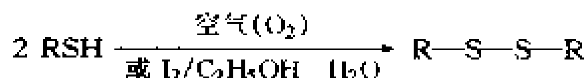
醇分子中羟基上的氧原子被硫原子取代而生成的化合物叫做硫醇。通式为 RSH。巯基(—SH)是硫醇的官能团。例如：

CH_3CH_2SH　　$CH_2{=}CHCH_2SH$

乙硫醇　　烯丙基硫醇

硫醇分子间不能形成氢键，故其沸点比相同碳链醇的沸点低得多；其化学性质与醇相似。但其酸性比相应的醇强；与重金属(如 Hg, Pb, As 等)形成不溶性盐；极容易被氧化成二硫化物：



$$2\,RSH \xrightarrow[\text{或}\ I_2/C_2H_5OH\quad H_2O]{\text{空气}(O_2)} R-S-S-R$$

与较强的氧化剂(如过氧化氢、硝酸、高锰酸钾等)作用，硫醇被氧化成磺酸。硫醇具有强烈的臭味，例如乙硫醇在空气中的浓度达五百亿分之一时，即可闻到臭味。

(60) **硫酚** thiophenol

硫原子取代酚羟基中的氧原子，即巯基(—SH)与芳基直接相连的化合物

叫做硫酚。通式为 ArSH。

硫酚像硫醇一样，具有强烈的臭味。性质上与酚相似，但其酸性比相应的酚强；与重金属盐（如氯化汞、醋酸铅等）生成不溶性的盐；也容易被氧化成二硫化物或磺酸。

(61) 硫醚 thioether

分子中含有 C—S—C（硫醚键）的化合物叫做硫醚。通式为 R—S—R′。式中 R, R′为烃基，R, R′相同时为单硫醚；R, R′不相同时为混硫醚；R, R′间彼此相连成环时，为环硫醚。例如：

单硫醚：　$CH_3CH_2SCH_2CH_3$　　$(CH_2{=}CHCH_2)_2S$

混硫醚：　$C_6H_5SCH_3$　　$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$

环硫醚：　$CH_2—CH_2$ 与 S 成三元环

较低相对分子质量的硫醚也具有臭味。硫醚容易被氧化成亚砜或砜；和醚相似，与强酸（如浓 H_2SO_4）作用生成锍盐；与卤代烷反应则可生成三烃基锍盐。

(62) 亚砜 sulfoxide

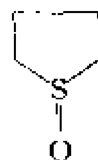
一个氧原子与硫醚中的硫原子相连接的化合物叫做亚砜，通式为 R—SO—R′。式中 R, R′可以是相同的或不同的烃基。若 R, R′彼此相互连接则形成环状结构的亚砜。例如：



二甲亚砜



甲基乙基亚砜



环丁亚砜

亚砜的共振结构一般可表示如下：



亚砜由于分子中的硫氧键比较弱，因此易被还原成相应的硫醚。亚砜中最重要的化合物是二甲亚砜，它不但是工业和实验室有机合成中优良的极性非质子溶剂，而且还是一个用途广泛的化学试剂。

(63) 砜 sulfone

硫酰基（$—SO_2—$）两端与两个烃基相连接的化合物叫做砜。通式为 R—

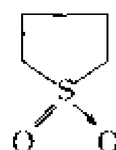
$SO_2—R'$。式中的R，R′可以是相同的或不同的烃基。若R，R′彼此相互连接则形成环状结构的砜。例如：



二甲砜

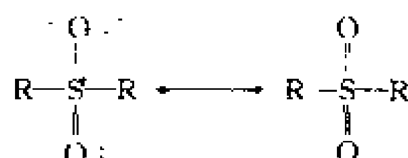


苯甲砜



环丁砜

砜的共振结构一般可表示如下：



砜除了一些可被氢化铝锂还原成硫醚外，一般较难还原；分子内的α-氢原子，由于受硫酰基影响表现出很高的活泼性，可以发生Claison缩合。

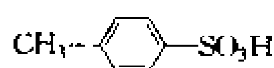
绝大多数的砜通常为无色无臭的稳定固体。一些低碳数的砜可溶于水，且具有较大的偶极矩，例如常被使用在工业和有机合成中的环丁砜，偶极矩为4.2D，是一优良的极性非质子溶剂。

(64) 磺酸 sulfonic acid

烃分子中的氢原子被磺酸基($—SO_3H$)取代生成的化合物叫做磺酸。可用通式$R—SO_3H$表示。式中R是烷基时为烷基磺酸；R为芳基时为芳基磺酸，简称芳磺酸。例如：



甲磺酸



对甲苯磺酸

磺酸是一类强酸，其酸性强度与硫酸或盐酸相近。磺酸的钙盐、镁盐均溶于水，其钠盐与五氯化磷(PCl_5)或亚硫酰氯(Cl_2SO)作用，生成相应的磺酰氯。芳磺酸在酸作用下水解，可去掉磺酸基生成相应芳香族化合物；其钠盐与氢氧化钠熔融，然后酸化生成酚。这是工业上制备酚的一种方法。

工业或实验室中，一些芳磺酸，如对甲苯磺酸常用作酸性催化剂以代替硫酸；一些较长链的烷基苯磺酸的钠盐，如十二烷基苯磺酸钠是一在软水、硬水中均有良好去污能力的洗涤剂。

(65) 磺酰胺 sulfonamide

磺酸分子的磺酸基中的羟基被氨基($—NH_2$或$—NHR$，$—NR_2$)取代生成

的化合物叫做磺酰胺。通式可表示为 $R—SO_2NR'_2$。式中 R 为烃基，R′可为氢原子或烃基。当 R 是脂肪烃基时为脂肪族磺酰胺；R 是芳烃基时为芳磺酰胺。例如：



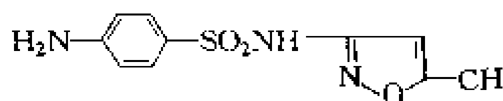
甲磺酰胺



N-甲基苯磺酰胺

芳磺酰胺分子中氮上的氢原子具有酸性，因此氮上有氢原子的芳磺酰胺能与氢氧化钠作用成盐而溶于氢氧化钠溶液，氮上无氢原子的芳磺酰胺，例如 *N*，*N*－二取代的磺酰胺则不溶于氢氧化钠溶液。根据这一性质，利用芳磺酰氯（如对甲苯磺酰氯）来鉴别和分离伯、仲、叔胺。

在磺酰胺中，芳磺酰胺比较重要，这是因为一些芳磺酰胺的衍生物是一类重要的磺胺类抗菌素。例如：



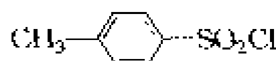
SMZ

(66) 磺酰卤 sulfonyl halid

磺酸分子的磺酸基（$—SO_3H$）中的羟基被卤素原子取代生成的化合物叫做磺酰卤。可用通式 $R—SO_2X$ 表示。式中 R 为烃基，X 为卤素原子。R 是脂肪烃基时为脂肪族磺酰卤；R 是芳烃基时为芳磺酰卤。例如：



乙磺酰氯



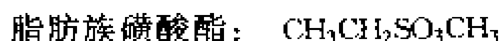
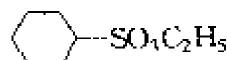
对甲苯磺酰氯

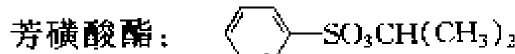
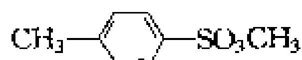
在磺酰卤中，磺酰氯最为常见，也最重要。

磺酰卤的化学性质与羧酸酰卤相似，但活泼性较差。芳磺酰卤如对甲苯磺酰氯或苯磺酰氯与胺的反应称为 Hinsberg 反应，是鉴别和分离伯、仲、叔胺的方法之一。

(67) 磺酸酯 sulfonic ester

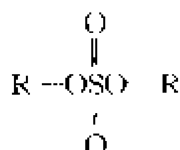
磺酸分子的磺酸基中的氢原子被烃基取代生成的化合物叫做磺酸酯。通式为 RSO_3R'。式中 R，R′可以是相同的，也可以不同。R 是脂肪烃基时为脂肪族磺酸酯；R 是芳烃基时为芳磺酸酯。例如：

脂肪族磺酸酯：  

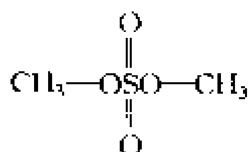
芳磺酸酯：  

(68) 硫酸酯 sulfate ester

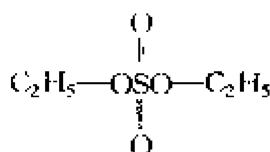
硫酸分子中的两个氢原子分别被两个烃基取代生成的化合物叫做二烃基硫酸酯,简称硫酸酯。通式为:



式中R,R′可以是相同的,也可以不同,但一般常见的硫酸酯分子中R,R′是同一烃基,且大多为烷基。例如:



硫酸二甲酯

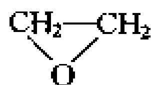


硫酸二乙酯

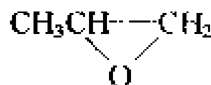
硫酸酯是良好的烷基化试剂,广泛用于医药、农药等化学工业中。

(69) 环氧化合物 epoxide

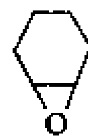
分子中含有 >C—C< (O 桥) 三元环的化合物叫做环氧化合物。由于从烯烃氧化可以得到环氧化合物,故俗称氧化烯烃。例如:



环氧乙烷
氧化乙烯



环氧丙烷
氧化丙烯



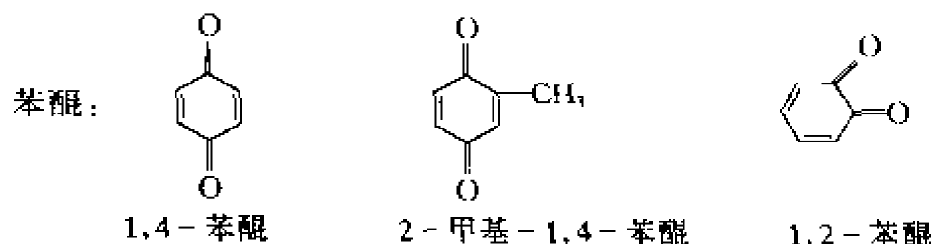
1,2-环氧己烷
氧化环己烯

从结构上看,环氧化合物是属于醚一类化合物,但由于分子内存在的三元环的张力,而使环氧化合物在化学性质上与一般的醚完全不同。在酸性或碱性条件下,它都极易与多种化合物发生开环或聚合反应。环氧化合物的这种活泼性,使其成为合成多种化合物的重要原料。

(70) 醌 quinone

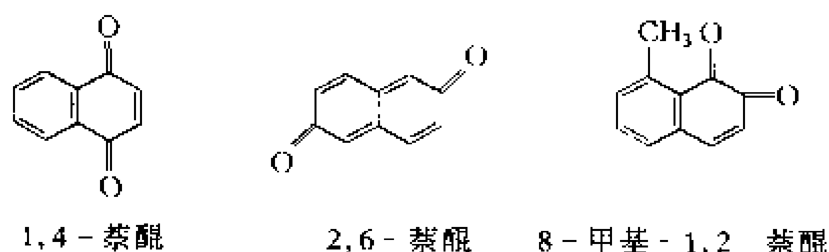
环己二烯酮及分子中具有 O=⟨ ⟩= 或 ⟨ ⟩=O (邻位 =O) 结构单位的化合物都统称为醌。常见的醌有苯醌、萘醌、蒽醌、菲醌等。例如:

苯醌：



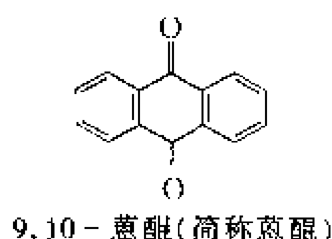
1,4－苯醌　　2－甲基－1,4－苯醌　　1,2－苯醌

萘醌：



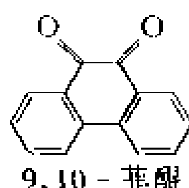
1,4－萘醌　　2,6－萘醌　　8－甲基－1,2－萘醌

蒽醌：



9,10－蒽醌(简称蒽醌)

菲醌：

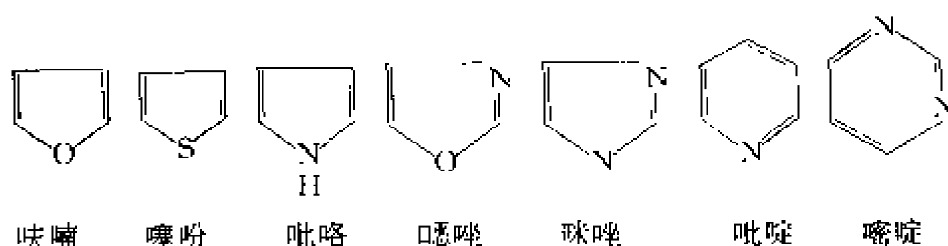


9,10－菲醌

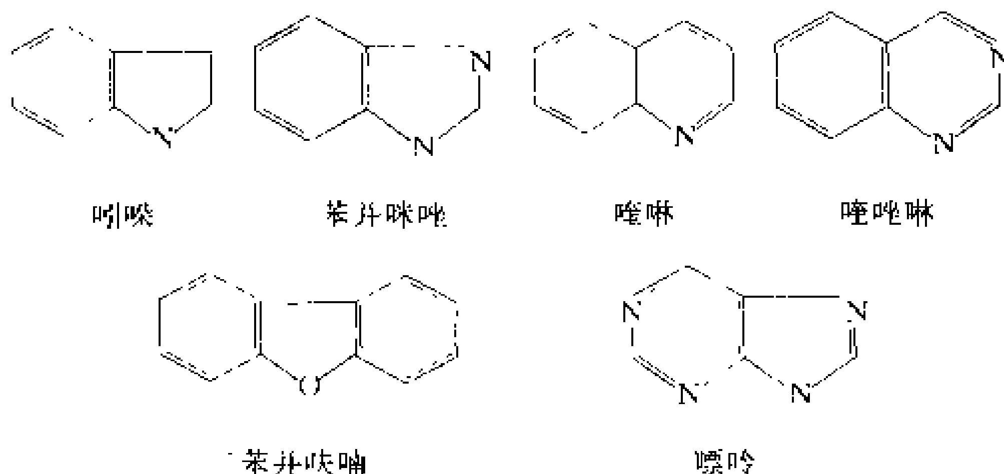
在上述几类醌中，蒽醌最为重要，因为它是合成蒽醌类染料的中间体。

(71) 杂环化合物 heterocyclic compound

构成环系的原子除碳原子外还含有 O, S, N 等杂原子的环状化合物统称为杂环化合物。按照这一定义，内酯、交酯、环状酸酐、内酰胺、环醚等严格地说也属于杂环化合物，但由于这些化合物的性质与脂肪族相近，且既容易由开链化合物合环得到，也容易开环转变成链状化合物，一般归属于脂肪族化学中讨论。所以杂环化合物通常特指那些环系比较稳定且都具有不同程度的芳香性的杂环化合物，即芳杂环化合物。例如：



呋喃　噻吩　吡咯　噁唑　咪唑　吡啶　嘧啶



杂环化合物中以五元、六元杂环及它们的稠杂环化合物最为普遍，也最重要。因此按环的大小，杂环化合物可分为五元杂环和六元杂环两大类。例如上述的呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、咪唑及它们的稠环化合物吲哚、苯并咪唑、二苯并呋喃等都属五元杂环化合物，而吡啶、嘧啶及它们的稠环化合物喹啉、喹唑啉等都属六元杂环化合物。

在五元与六元每类杂环化合物中，按照环中杂原子的数目多少，又可分为含有一个杂原子的杂环以及含有两个或两个以上杂原子的杂环。例如呋喃、噻吩、吡啶、吲哚、喹啉、二苯并呋喃等为含有一个杂原子的杂环化合物；咪唑、嘧啶、苯并咪唑、喹唑啉等为含有两个杂原子的杂环化合物；而嘌呤则是含有两个以上，即多个杂原子的杂环化合物。按照分子中环的形式，杂环化合物还可分为单杂环和稠杂环两类。例如呋喃、吡啶、嘧啶、咪唑等均为单杂环，而吲哚、喹啉、二苯并呋喃、嘌呤等则为稠杂环化合物。

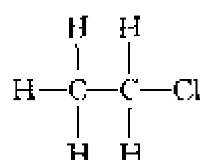
有机杂环化合物是开链、碳环、杂环三大类有机化合物中的一大类，其种类繁多，数量很大，约占全部已知有机化合物的1/3，且普遍存在于生物界里，与生物的生长、发育、繁殖，以及遗传、变异等均有密切联系。例如在叶绿素、氯化血红素、核酸、青霉素等中都含有杂环结构。

（五）立体化学

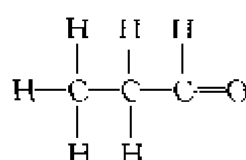
(1) 分子构造 constitution of molecule

分子中原子间相互连接的顺序称为分子构造，以前亦称分子结构。但在有机化学中，现在一般认为结构包括构造、构型和构象，构造只是结构的内容之一。

描述分子中原子间相互连接顺序的表达式，称为构造式(constitution formula)。例如，氯乙烷和丙醛的构造式如下：



氯乙烷



丙醛

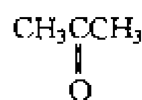
需要指出的是，在有机化学中，过去把结构作为构造的同义词使用，根据IUPAC的建议，现已基本上不这样使用，但对于高分子化合物，习惯上仍用结构和结构单元等词。有人主张，在涵义比构造广泛、深入的情况下，使用结构一词，如物质结构、分子的空间结构、分子的 Lewis 结构等。有人主张，分子结构包括分子的构造、构型和构象。这后一种意见，已被较多的从事有机化学工作的人所采纳。因此，目前结构一词尚无确切定义。

(2) 异构体 isomer

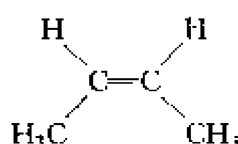
分子式相同而构造、构型或构象不同的化合物，称为异构体。例如，丙醛和丙酮互为异构体，顺－2－丁烯和反－2－丁烯互为异构体。



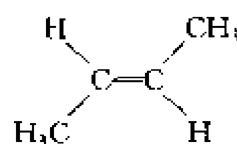
丙醛



丙酮



顺－2－丁烯



反－2－丁烯

这种由于分子的构造、构型或构象不同而形成异构体的现象，称为异构现象(isomerism)。

(3) 构造异构体 constitutional isomer

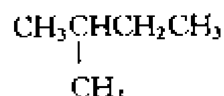
分子式相同的分子，由于构造不同而产生的异构体，称为构造异构体。构造异构体分为四类：碳架异构体，位置异构体，官能团异构体，互变异构体(分别见有关词条)。

(4) 碳架异构体 carbon skeleton isomer

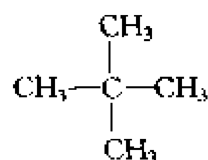
分子式相同的分子，由于碳原子的连接顺序不同而产生的异构体，称为碳架异构体，它是构造异构体之一。例如，戊烷的三种异构体是碳架异构体。



正戊烷



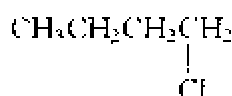
异戊烷



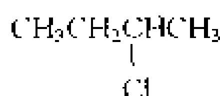
新戊烷

(5) 位置异构体 position isomer

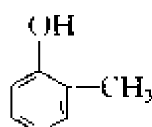
分子式和碳架均相同的分子，由于取代基或官能团连接的位置不同而产生的异构体，称为位置异构体，它是构造异构体之一。例如，1－氯丁烷和2－氯丁烷；邻、间和对甲苯酚等，它们分别是位置异构体。



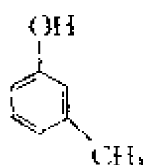
1－氯丁烷



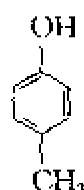
2－氯丁烷



邻甲苯酚



间甲苯酚



对甲苯酚

(6) 官能团异构体 functional group isomer

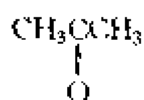
分子式相同的分子，因官能团不同而产生的异构体，即属于不同系列的异构体，称为官能团异构体，它是构造异构体之一。例如，乙醇和(二)甲醚；丙酮和丙醛等分别是官能团异构体。



乙醇



甲醚



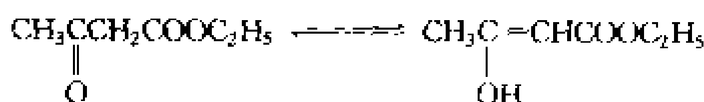
丙酮



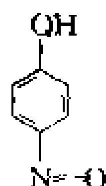
丙醛

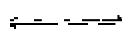
(7) 互变异构体 tautomer

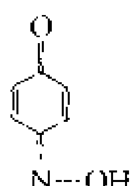
两个异构体通过官能团的改变，使两个异构体迅速地相互转化构成处于动态平衡的混合物，称为互变异构。这两个异构体称为互变异构体。它是构造异构体之一，也是一种特殊的官能团异构体。例如：



乙酰乙酸乙酯　　　3－羟基－2－丁烯酸乙酯





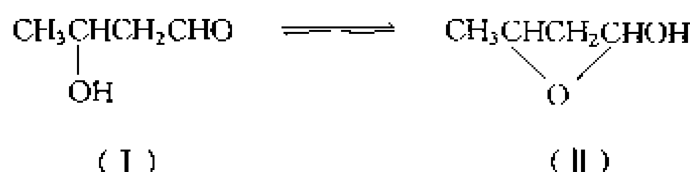


对亚硝基苯酚　　　对苯醌一肟



2-羟基吡啶　　　　2-吡啶酮

除链状异构体之间或环状异构体之间可以发生互变异构外，链状异构体和环状异构体之间亦可发生互变异构。例如，在D-葡萄糖的水溶液中，处于动态平衡的α-D-葡萄糖、β-D-葡萄糖和开链式结构的三种异构体，以及下列平衡体系中的(Ⅰ)和(Ⅱ)两个异构体，都属于互变异构体。

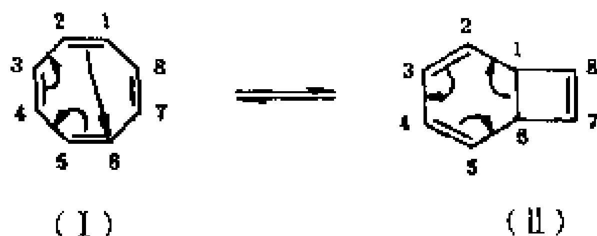


(Ⅰ)　　　　(Ⅱ)

上述能够相互转变的两种异构体之间存在的动态平衡现象，称为互变异构现象(tautomerism)。

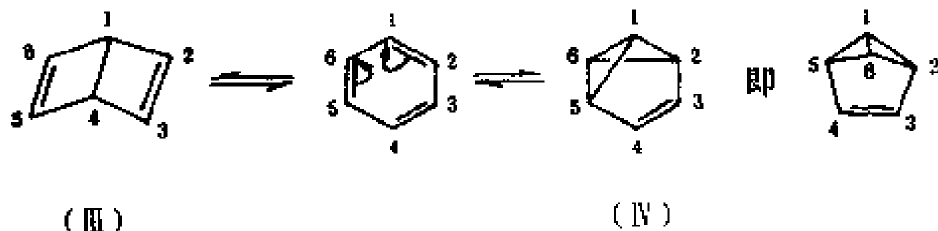
(8) 价键异构体 valence isomer

通过某些成键电子的改组可以相互转变的构造异构体，称为价键异构体。例如，环辛四烯(Ⅰ)与二环[4.2.0]-2,4,7-辛三烯(Ⅱ)是价键异构体。



(Ⅰ)　　　　(Ⅱ)

又如，苯与Dewar苯(二环[2.2.0]-2,5-己二烯(Ⅲ)，以及苯与盆烯(benzvalene，三环[$3.1.0.0^{2,6}$]-3-己烯)(Ⅳ)分别为价键异构体。



(Ⅲ)　　　　(Ⅳ)

在价键异构体中，原子之间的距离有变化，但没有原子的迁移。价键异构体之间的区别，不仅是某些价键分布不同，而且分子的形状有变。

(9) 立体化学 stereochemistry

从三维空间的角度研究有机分子的结构和反应的有关内容，称为立体化学。它已成为有机化学的一个领域，其中，研究分子中的原子或基团在三维空间内因排列不同而产生的立体异构，如顺反异构、对映异构和分子的构象等，以及这些立体异构体的有关性质等内容，称为静态立体化学。而研究分子的空间结构对其化学性质、反应速率、反应方向和反应机理等产生的影响，称为动态立体化学。

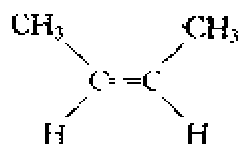
立体化学的研究是从有机化合物开始的，但近年来无机化合物的立体化学已有很大发展，由于本书只讨论有机化学问题，因此，这里所说的立体化学是指有机立体化学而言。

(10) 立体异构体 stereoisomer

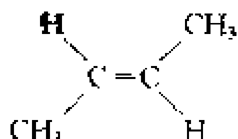
凡分子式相同，只是原子在空间的排列方式不同而产生的异构体，称为立体异构体。它包括构型异构体和构象异构体(分别见有关词条)。

(11) 顺反异构 cis-trans isomerism

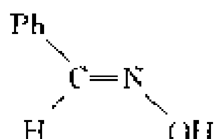
分子中的键的旋转因受双键或环的限制，使得双键原子或环上原子所连接的原子或基团在空间排列不同(构型不同)而引起的异构现象，称为顺反异构。顺反异构从前也称几何异构，由于所有的立体异构体都与分子的几何形状有关，因此几何异构这个名称不恰当，现已废弃不用。由顺反异构产生的异构体称为顺反异构体。例如：



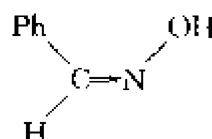
顺-2-丁烯



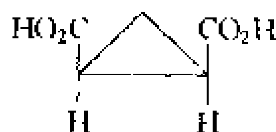
反-2-丁烯



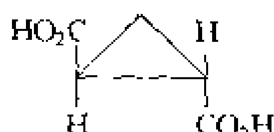
(E)-苯甲醛肟



(Z)-苯甲醛肟



顺-1,2-环丙烷二甲酸



反-1,2-环丙烷二甲酸

顺反异构是一种非对映异构，属于构型异构。

(12) 旋光性 optical rotation

物质能使偏振光振动平面旋转的性质称为旋光性或光学活性(optical activity)。例如，从自然界中得到的葡萄糖，能使偏振光振动平面向右旋转，即按顺时针方向旋转，具有旋光性或光学活性。这种具有旋光性或光学活性的

物质，称为旋光物质或光学活性物质。

(13) **比旋光度** specific rotation

偏振光通过旋光物质时，偏振光的振动平面被旋转的角度，称为旋光度，通常用 α 表示。物质的旋光度是用旋光仪测定的。测定旋光物质的旋光度时，旋光管的长度、溶液的浓度、光源的波长、测定时的温度以及所用溶剂都会影响旋光度的数值，甚至改变旋光的方向，因此物质的旋光性通常用比旋光度表示。

1mL 中含有 1g 溶质的溶液放在 1dm 长的盛液管中所测得的旋光度，称为比旋光度或比旋光，亦称旋光率。可用下式表示：

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{c \times l}$$

式中[α]代表比旋光度；t 是测定时的温度；λ 是所用光源的波长；α 是旋光仪上测定的旋光度数；c 是溶液的浓度(单位为 g/mL)；l 是盛液管的长度(用 dm 表示)。比旋光度是旋光性物质的一种常数，例如在 20℃ 时，用钠光(λ = 589.3nm，可用 D 表示)做光源，测定天然葡萄糖水溶液，它使偏振光右旋，其比旋光度为 52.5°，可表示为：

$$[\alpha]_D^{20} = +52.5°(水)$$

比旋光度不受测定时所用旋光管的长度和溶液浓度的影响，因此被用作旋光物质的物理常数之一，以表示旋光物质的旋光性。

若旋光物质是液体，可直接测定，但在计算比旋光度时，需将上式中的 c 改换成该液体的密度 ρ，即

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{\rho \times l}$$

(14) **摩尔旋光度** molecular rotation

摩尔旋光度的定义是：

$$[M]_\lambda^t = [\alpha]_\lambda^t \times \frac{M_r}{100}$$

式中$[M]_\lambda^t$ 是摩尔旋光度；$[\alpha]_\lambda^t$ 是比旋光度；λ 是测定时所用光的波长；t 是测定时的温度；M_r 是被测旋光物质的相对分子质量，上式中被 100 除，是避免 [M]值过大。

摩尔旋光度对于比较不同化合物之间旋光性的强弱是有用的。

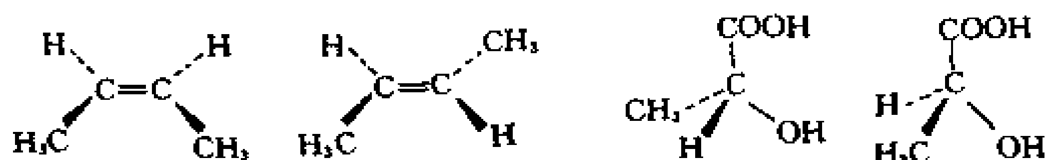
(15) **右旋体和左旋体** dextro isomer and leavo isomer

利用旋光仪测定具有旋光性的物质时，使偏振光的振动平面按顺时针方向旋转(即向右旋转)的，称为右旋体；相反，使偏振光的振动平面按反时针方

向旋转(即向左旋转)的,称为左旋体。旋光方向分别用(+)和(-)表示右旋和左旋,过去也分别用 d 和 l 表示(现已废弃不用)。例如,从肉糞中得到的乳酸能使偏振光的振动平面向右旋转,因此该乳酸称为右旋乳酸,表示为(+)-乳酸。利用蔗糖在左旋乳酸杆菌作用下发酵得到的乳酸,能使偏振光的振动平面向左旋转,因此该乳酸称为左旋乳酸,表示为(-)-乳酸。这两种乳酸分别是右旋体和左旋体。

(16) 构型 configuration

分子中原子在空间的排列称为构型。表示分子中原子或基团在空间排列的式子,即分子的构型表达式,称为构型式(configuration formula)。构型式可用下列立体表达式表示,例如:



顺-2-丁烯　　反-2-丁烯　　(R)-(-)-乳酸　(S)-(+)-乳酸

分子的构型不仅可以用上述透视式表示,还可以利用 Fischer 投影式和 Newman投影式表示(分别见有关词条),选择何种表达式,将根据讨论问题的需要而定。

(17) 相对构型 relative configuration

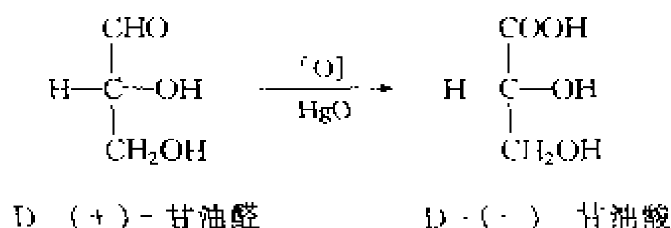
一对对映体是具有两种构型的异构体,一种为左旋体,一种为右旋体,但旋光方向与构型是两个不同的概念,根据旋光方向不能判断构型,因此,哪一种构型表示左旋体抑或右旋体,在构型没有直接测定 的方法之前,只能任意指定。但各种化合物的构型若均任意指定,必然造成混乱。为了把手性化合物在构型上联系起来,需选定一个标准,指定构型,然后进行关联。1906 年,Rosanoff A M 选用(+)-甘油醛作为标准,指定其构型(用 Fischer 投影式表示)如下。在此构型式中,羟基在手性碳原子的右边,被定为 D 型,它的对映体(-)-甘油醛,羟基在手性碳原子左边,被定为 L 型。



D-(+)-甘油醛　　L-(-)-甘油醛

其它手性化合物的构型可以与甘油醛进行关联。凡由 D-(+)-甘油醛

通过化学反应得到的化合物，或可以转变为D-(+)-甘油醛的化合物，在不涉及手性碳原子连接的四个键断裂的前提下，该化合物的构型均为D型。同理，与L-(-)-甘油醛构型相同者则是L型。这种直接或间接与甘油醛关联起来的手性化合物的构型是相对构型。例如：



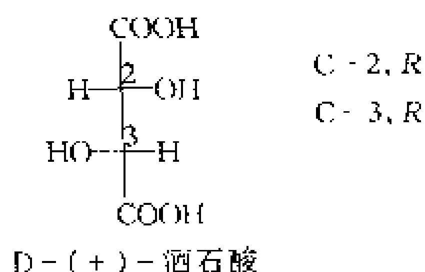
D-(+)-甘油醛　　　　D-(-)-甘油酸

在上述反应中，与手性碳原子相连的四个键未断裂，所以(-)-甘油酸的构型必然与D-(+)-甘油醛相同，也是D型。这是(-)-甘油酸的相对构型。

由于1951年Bijvoet J M确定了(+)-酒石酸的构型，并由此推断出(+)-甘油醛的真实构型就是Rosanoff指定的D型（相对构型），因此(+)-甘油醛的相对构型就是绝对构型，同时凡与(+)-甘油醛关联得出的构型也都是绝对构型了（见绝对构型词条）。

(18) 绝对构型 absolute configuration

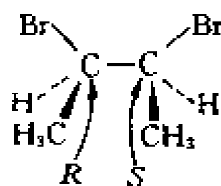
当一个构型式按规定表达一个立体异构体时，若确定的立体异构体的真正构型与构型式所表达的构型相同时，则这种构型式所表示的构型称为绝对构型。例如，过去根据D-(+)-甘油醛所推测的右旋酒石酸的构型（相对构型）为D型：



D-(+)-酒石酸

1951年，Bijvoet J M利用一种特殊的X衍射分析法，测定了右旋酒石酸铷钠的构型，确定右旋酒石酸的构型如上式所示，因此D-(+)-酒石酸的上述构型也是绝对构型。

在确定手性化合物的相对构型时，由于关联的方法不同，同一化合物有时既可以是D型也可以是L型。为了克服这种矛盾，绝对构型通常采用$R-S$命名法命名，例如，上述D-(+)-酒石酸中两个手性碳原子的绝对构型都是R构型，这种在一个分子内对每一个手性碳原子用R或S标记，可标记出手性碳原子的绝对构型。又如：

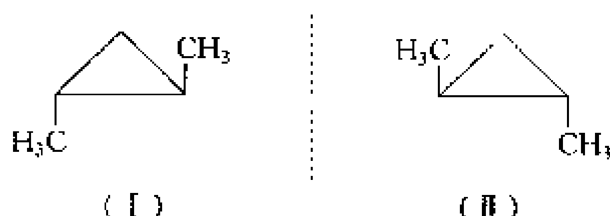


(19) 手性 chirality

物体与其镜象不重合的性质称为手性。如同人的手一样，左手的镜象是右手，两者不能重合，因此把这种物体与其镜象不能重合的性质称为手性(chirality 一词来自希腊语 cheir，手的意思)。

(20) 手性分子 chiral molecule

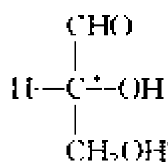
任何分子凡不能与其镜象重合者，称为手性分子。例如，反-1,2-二甲基环丙烷有以下两种形式(Ⅰ)和(Ⅱ)，(Ⅰ)与(Ⅱ)是实物与镜象关系，两者不能重合，因此反-1,2-二甲基环丙烷是手性分子。



任何手性分子至少有一个对映体。手性分子包括非对称分子和不对称分子(分别见有关词条)。

(21) 手性碳原子 chiral carbon atom

连接四个不同原子或基团的碳原子，称为手性碳原子或不对称碳原子(asymmetric carbon atom)，常用 C* 表示。例如，D-(+)-甘油醛的 C-2 是手性碳原子：



(22) 手性中心 chiral center

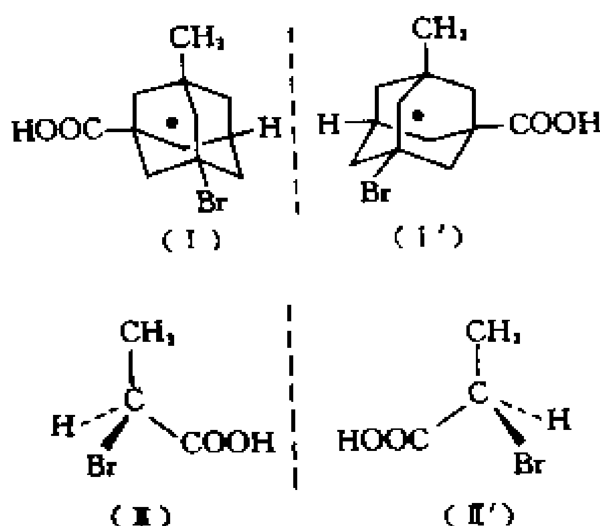
手性中心通常是指一个原子，若该原子连接着四个不同的原子或基团时，则该原子称为手性中心。这种原子常见的有碳、氮、硫、磷原子等。例如：





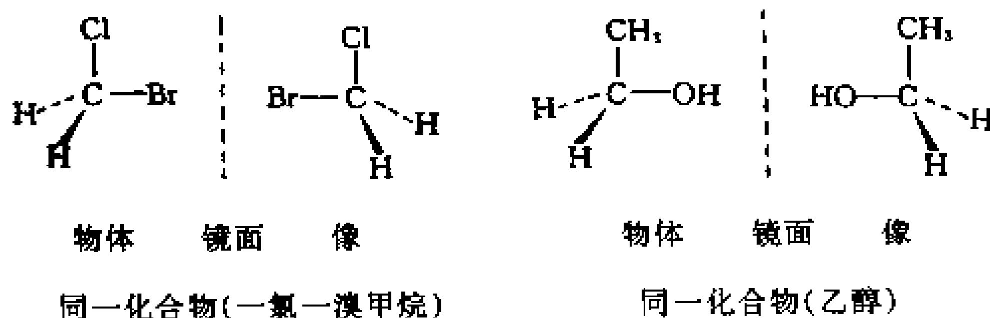
具有一个手性中心的化合物，有一对对映体。

手性中心并不局限于具体原子，例如，金刚烷在 1,3,5,7 位连有四个不同的原子或基团时[如(Ⅰ)所示]，则有一对对映体，每一个异构体都具有旋光性。该化合物类似于 2－溴丙酸(Ⅱ)，2－溴丙酸的手性中心是碳原子，而(Ⅰ)的手性中心是构型式图中的“黑点”所示。



(23) 非手性 non-chirality

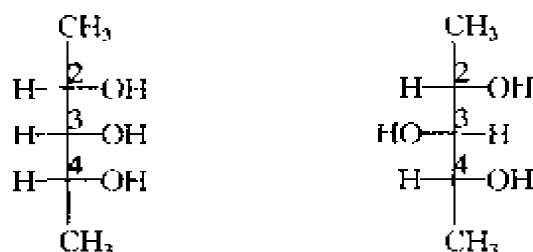
物体与其镜象能够重合的性质称为非手性。物体与镜象能够重合的分子称为非手性分子(non-chiral molecula)。例如，一氯一溴甲烷和乙醇等是非手性分子。非手性分子无旋光性，无旋光性的分子也必然是非手性分子。



(24) 假手性碳原子 pseudochiral carbon atom

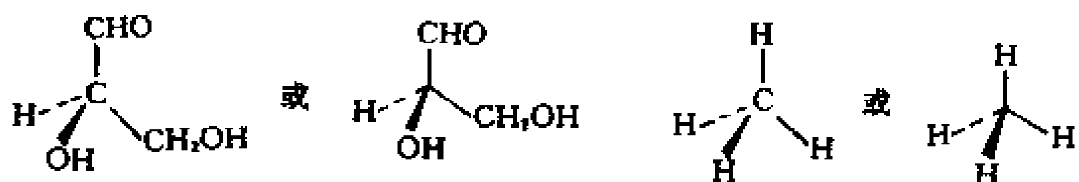
当手性碳原子所连接的四个不同原子或基团中，有两个基团只是构型不同但组成相同时，这样的手性碳原子称为假手性碳原子或假不对称碳原子

(pseudoasymmetric carbon atom)。例如，下列化合物中的 C－3 是假手性碳原子。C－2 和 C－4 只是构型不同，其中 C－2 是 S 型，C－4 是 R 型。



(25) 透视式 perspective formula

透视式是用来表示分子立体结构(构型)的一种方法。与 Fischer 投影式和 Newman 投影式不同，在透视画法中没有严格遵守的投影规则。它是从一个容易表示的角度去观察分子，一旦确定了观察方向，则按分子所呈现的形状照样子画出。为了使图形具有透视感，使中心碳原子(或手性碳原子)在纸面内，其所连接的两个键亦在纸面内用细实线表示，靠近观察者的键在纸面上方用粗实线或楔形实线表示(尖端与碳相连)，远离观察者的键在纸面下方用虚线表示。例如：



甘油醛　　　　甲烷

这种式子亦称楔形透视式，有人亦称之为飞楔透视式。若绘画的透视式是从 C—C 键的侧面观察分子所得，亦称锯(木)架透视式，简称锯(木)架式。例如：

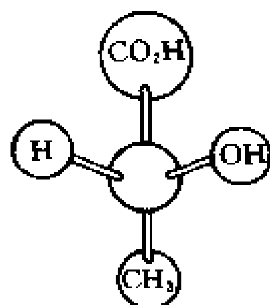


乙烷　　　　2,3－二氯丁烷

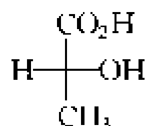
(26) Fischer 投影式

Fischer 投影式是一种采用投影的方法将分子的三维立体结构(构型)用二维平面图象表示的一种式子。投影的规则是，中心碳原子(或手性碳原子)置于纸面内，用横竖两线的交点代表它，竖的两个基团指向纸面，横的两个基

团指向观察者。画投影式时，习惯上把含碳原子的基团放在竖键的方向，并把命名时编号最小的碳原子放在上端。例如，乳酸的模型(Ⅰ)和 Fischer 投影式(Ⅱ)如下所示：



(Ⅰ)

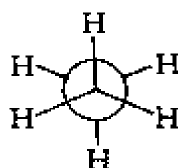


(Ⅱ)

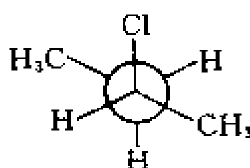
使用 Fischer 投影式时，投影式不能离开纸面翻转，可以在纸面上旋转 180°，但不能旋转 90°或 270°，若旋转 90°或 270°则成为其对映体。

(27) Newman 投影式

Newman 投影式是一种以投影方法观察和表示分子立体结构(构型)的式子。沿着两个碳原子的键轴观察分子，用 ⅄ 表示离观察者较近的(前面的)碳原子(三线交点处)及其另外三个键，用 ⊖ 表示离观察者较远的(后面的)碳原子及其另外三个键。在投影式中，每一个碳原子上的三个键等分 360°。例如，乙烷(Ⅰ)和 2－氯丁烷(Ⅱ)的 Newman 投影式可以表示如下：



(Ⅰ)



(Ⅱ)

值得注意的是，Newman 投影式要求沿着希望弄清其立体化学性质的原子的键轴方向观察分子。

(28) 键线式

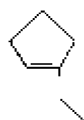
在书写有机化合物的构造式时，只要求写出碳碳键以及与碳原子相连的基团，并应用近似的键角表示之，这样写出的构造式称为键线式或碳架构造式，亦称拓扑表示式或拓扑构造式。其优点是简单明了。例如：



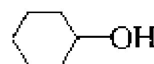
3－乙基戊烷



1－丁醇



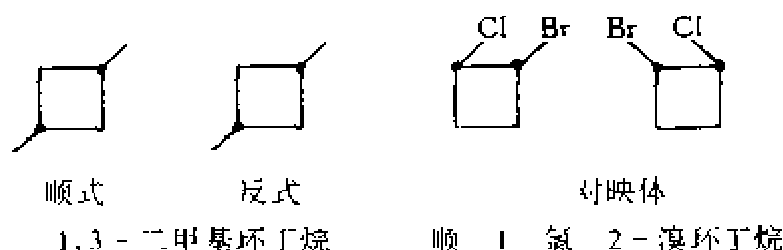
1－乙基环戊烯



环己醇

对于脂环化合物，在使用键线式时，还常用黑点表示靠近观察者的 H(氢

原子)投影，这种表示法可以很好地表示出多取代脂环化合物的顺反异构和对映异构。例如：

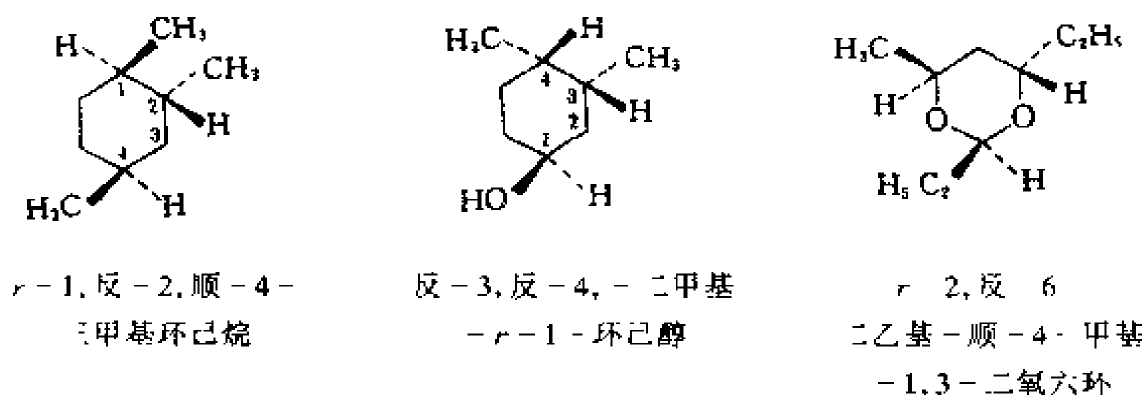


顺式　　反式　　对映体

1,3－二甲基环丁烷　　顺－1－氯－2－溴环丁烷

(29) 参考基 reference group

当有两个以上(不含两个)原子或取代基连结在同一个环上时，为了确定这些原子或取代基之间的立体化学关系，通常指定一个原子或取代基作为标准，称为参考基，用 *r* 表示。其它原子或取代基的立体化学关系(顺反异构)则以此为标准。当这些原子或取代基有一个可以作为母体官能团时，则通常将此取代基定为参考基。例如：



r－1，反－2，顺－4－三甲基环己烷　　反－3，反－4，－二甲基－*r*－1－环己醇　　*r*－2，反－6－二乙基－顺－4－甲基－1,3－二氧六环

(30) 赤型构型和苏型构型 erythro configuration and threo configuration

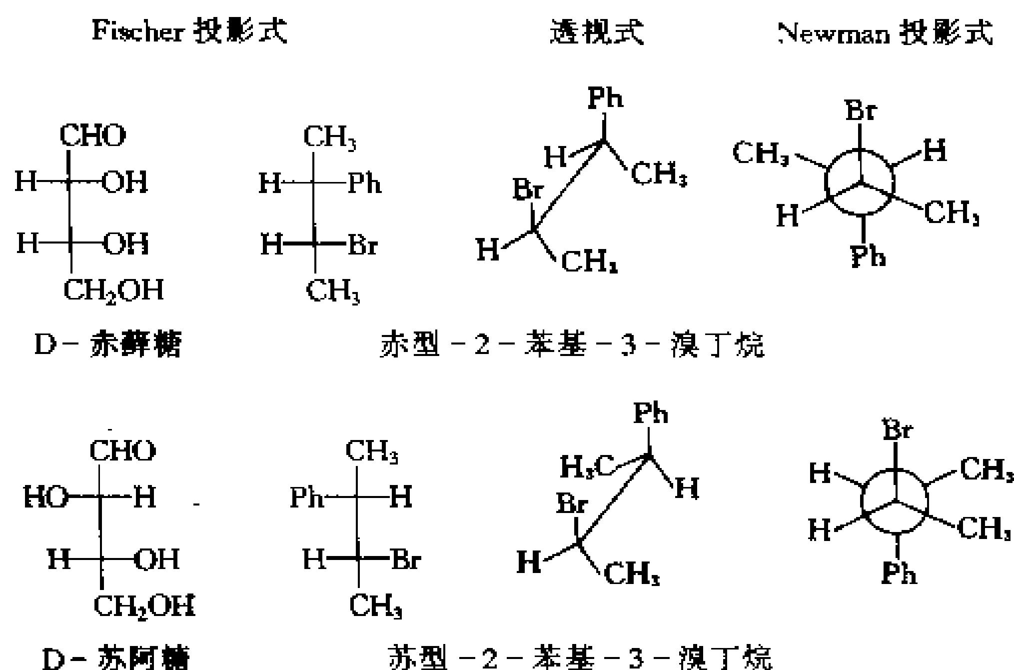
赤藓糖和苏阿糖是含有两个相邻的不同手性碳原子的最简单的糖，它们是非对映异构体，构型不同。由于这种关系，在立体化学中，将赤藓糖和苏阿糖的名称借用到含有两个相邻的手性碳原子的链状非糖化合物，用赤型和苏型来描述这两个手性中心的相对构型，若一个化合物的构型与赤藓糖的构型相同，称为赤型构型，简称赤型；若一个化合物的构型与苏阿糖的构型相同，则称为苏型构型，简称苏型。

赤型和苏型异构体的确定，采用 Fischer 投影式、透视式和 Newman 投影式均可，结论相同，只是文字表述不同。

利用 Fischer 投影式表示时，两个手性碳原子上的相同原子或基团投影在碳链的同侧者，与赤藓糖相似，称为赤型；两个手性碳原子上的相同原子或基团投影在碳链两侧者，与苏阿糖相似，称为苏型

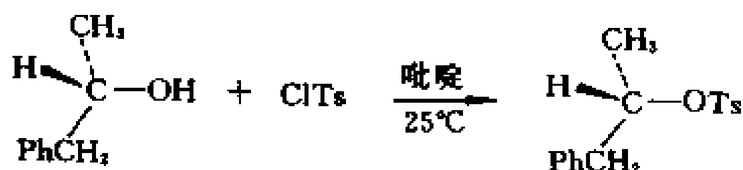
利用透视式表示时，在全重叠式构象中，至少有两组相同的或相似的（如甲基和乙基）取代基重叠者，称为赤型；否则称为苏型。

利用 Newman 投影式表示时，沿 Newman 投影式的 C—C 键的键轴观看，如果两个手性碳原子所连接的三个原子（在 C—C 键上的碳原子除外），相同的或相似的基团以相同的方向（都是顺时针或反时针）出现者，称为赤型；相同的或相似的基团以相反的方向（一为顺时针一为反时针）出现者，称为苏型。例如，2－苯基－3－溴丁烷的赤型和苏型的构象表达式如下：



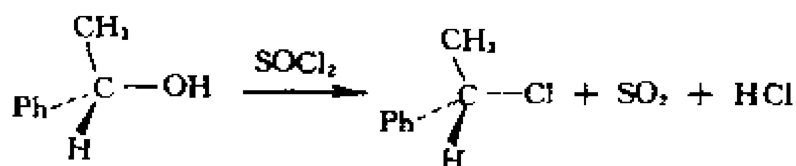
(31) 构型保持 retention of configuration

一个分子转变成另一个具有相同构型的分子，称为构型保持。例如在吡啶中，(*S*)－1－苯基－2－丙醇与对甲苯磺酰氯反应，生成(S)－对甲苯磺酸－(1－甲基－2－苯基)乙酸酯，底物和产物构型相同。

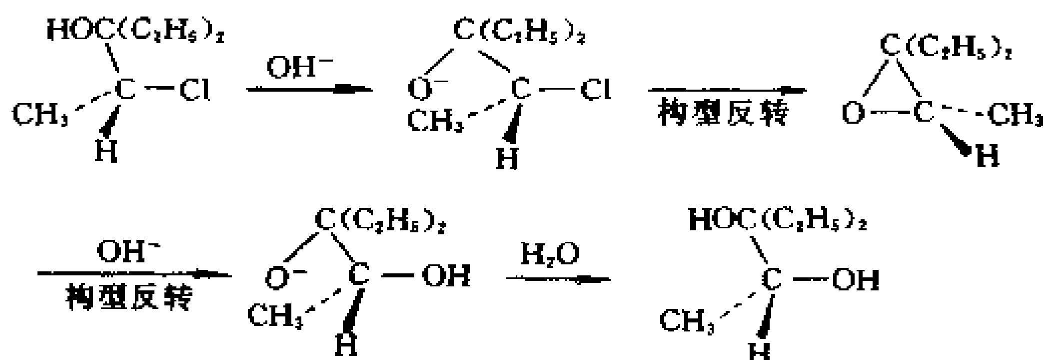


在此反应中，反应的位置未涉及到反应中心碳原子（在此分子中是手性碳原子）键的断裂，即未发生 C^*—C，C^*—H，C^*—O 键的断裂，因此构型保持。在研究分子进行反应的立体化学问题时，通常是考察分子中手性碳原子的构型是否发生变化，因为非手性碳原子反应后，构型是否发生变化产物都相同，而手性碳原子则否。另外，在少数反应中，虽然反应涉及手性碳原子，但底物

和产物的构型相同——构型保持。例如，(*S*)－α－苯乙醇与亚硫酰氯反应，生成(*S*)－α－氯代乙苯，底物和产物构型相同。



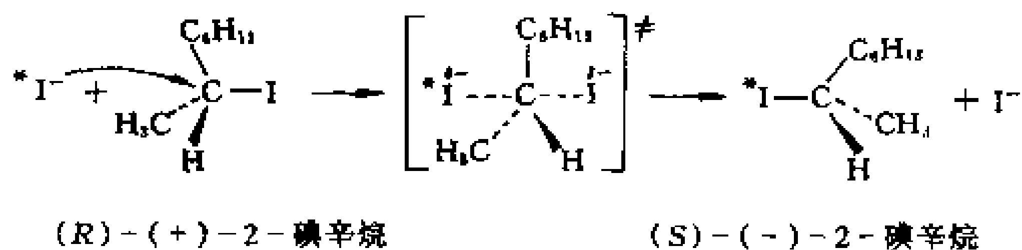
有些反应，起始底物与最终产物的构型相同，但并非一步完成，而是通过几次构型反转而得，这种情况亦属于构型保持。例如：



上述例子是最初底物经两次构型反转后使最终产物的构型保持。

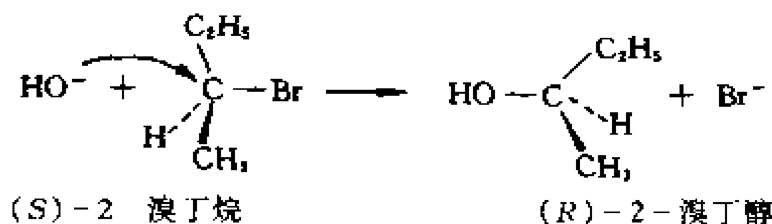
(32) 构型反转 inversion of configuration

一个分子的构型转变成另一个具有相反构型的分子，称为构型反转。例如，在丙酮溶液中，(＋)－2－碘辛烷与放射性$^{128}I^-$(用$^*I^-$表示)的反应，溶液的光学活性逐渐趋向于零，反应最终结果得到旋光方向相反的(－)－2－碘辛烷。这是由于$^*I^-$从"背面"进攻碘原子所连接的碳原子，使产物的构型与底物的构型相反，即由原来的 *R* 转变为 *S*，称为构型反转：



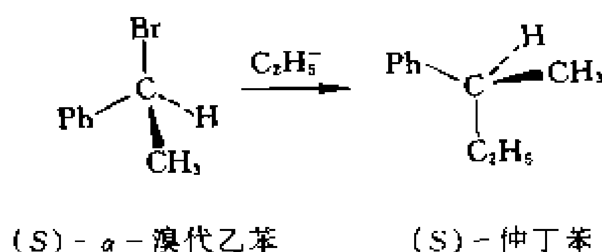
(*R*)－(＋)－2－碘辛烷　　　　(*S*)－(－)－2－碘辛烷

又如：



(*S*)－2 溴丁烷　　　　(*R*)－2－溴丁醇

值得注意的是：①不能仅从观察到的旋光方向来判断一个分子是否具有相反或相同的构型，因为除对映体外，具有相反构型的分子，旋光方向不一定相反，而具有相同构型的分子，其旋光方向也不一定相同；②如果试剂进攻的不是手性碳原子，构型反转和构型保持得到相同产物，因此在研究反应的立体化学时，通常是讨论手性碳原子的构型是否发生了反转；③构型是否发生反转，虽然一般可从构型是否由 R 型转变为 S 型，或者相反来确定，但构型反转决不意味着一定是构型由 R 型转变为 S 型，或者相反。例如，(S)－α－溴代乙苯分子中的溴原子被乙基取代的反应，底物的构型是 S，产物的构型仍然是 S，但反应中发生了构型反转。



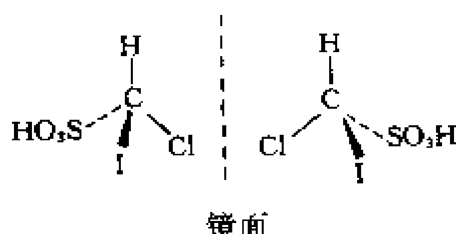
(S)－α－溴代乙苯　　　　(S)－仲丁苯

(33) 构型异构体 configurational isomer

构造相同但构型不同的分子称为构型异构体。构型异构体包括对映异构体和非对映异构体(分别见有关词条)。

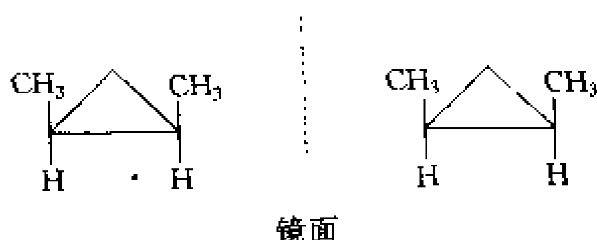
(34) 对映体 enantiomer

两个互为镜象而不能重合的立体异构体，称为对映异构体，简称对映体。例如：



镜面

由于任何一个分子都有一个镜象，因此在确定它们是否是对映体时，必须考查它们的镜象是否重合，若能重合则是同一化合物而不是对映体。例如，顺－1,2－二甲基环丙烷的镜象并非是对映体，而是同一化合物。



镜面

(35) **非对映体** diastereomer

两个不是对映体的立体异构体称为非对映异构体，简称非对映体。例如，2－羟基－3－氯丁二酸的下列两个立体异构体是非对映体。



与对映体不同，在非手性条件下，非对映体的物理和化学性质不同。利用非对映关系，为外消旋体拆分成旋光体提供了依据。

另外，顺反异构体也是非对映体。例如，顺－2－丁烯和反－2－丁烯也不是实物与镜象的关系，而是非对映体。



(36) **外消旋体** racemic modification

外消旋体是由等量的对映体组成的物质，无旋光性。在气体、液体或溶液中，外消旋体通常是等量对映体的混合物。然而，外消旋体通常并非是由等量对映体混合制得的，因为这样做无实际意义，它通常是在合成的过程中得到的。在气体、液体或溶液中，除对偏振光的作用不同外，外消旋体和其纯的对映体具有相同的物理性质。但在晶体状态，外消旋体并非一定是两个对映体的混合物。在结晶的外消旋体中，由于对映体分子间的亲和力(晶体力)不同，晶体外消旋体能以三种类型存在：外消旋混合物，外消旋化合物，外消旋固体溶液。

①外消旋混合物：当相同构型对映体之间的亲和力大于不同构型对映体之间的亲和力时，各对映体可以分别形成晶体构成对映体混合物，这种外消旋体称为外消旋混合物(racemic mixture)。例如(±)－酒石酸钠铵盐等。外消旋混合物的许多物理性质与组成它的对映体相同，如 X 射线衍射图和红外光谱图等，但其熔点一般低于其对映体的熔点。

②外消旋化合物：当相同构型对映体之间的亲和力小于不同构型对映体之间的亲和力时，构型相反的对映体将在晶体的晶胞中配对，形成含有等量对映体的分子化合物，这种外消旋体称为外消旋化合物(racemic compound)。例

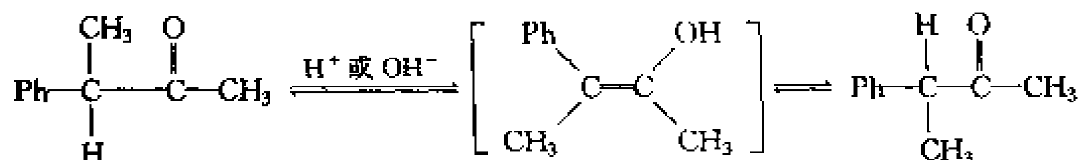
如，等量的(+)和(-)-酒石酸(mp 170℃)构成的"外消旋体"(mp 206℃)则是一种外消旋化合物。外消旋化合物的物理性质与组成它的对映体的物理性质基本上是不同的。

③外消旋固体溶液：当相同构型对映体之间的亲和力与不同构型对映体之间的亲和力相差甚小时，此时所形成的晶体，其分子的堆集杂乱无章，这种外消旋体称为外消旋固体溶液(racemic solid solution)。例如，在高于 103℃ 结晶得到的(±)-樟脑肟是一种外消旋固体溶液。外消旋固体溶液的物理性质基本上与组成它的对映体相同。

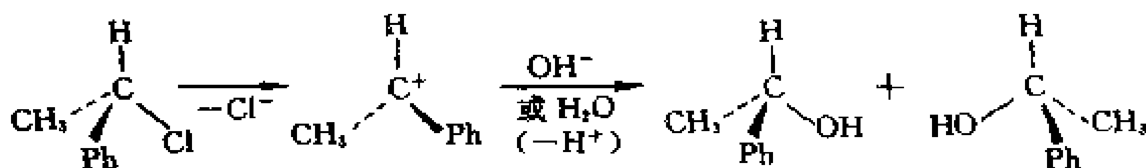
(37) 外消旋化 racemization

旋光物质(左旋体或右旋体)转变为不旋光的外消旋体的过程，称为外消旋化，简称消旋化。外消旋化通常在两种情况下发生：①长期放置发生外消旋化，例如，(+)-苯基溴乙酸放置三年后旋光性完全消失，这种过程称为自动外消旋化；②在物理或化学因素(如光、热或化学试剂)作用下发生外消旋化。

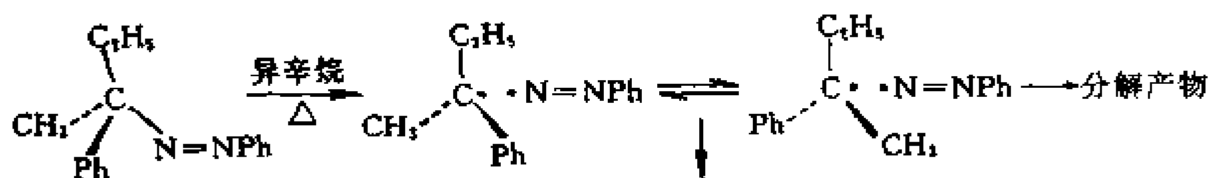
由于化合物的类型和反应条件不同，外消旋化途径不同。常见的外消旋化途径有以下几种：①由于反应过程中发生烯醇化从而导致消旋化。例如，(*R*)-3-苯基-2-丁酮在酸或碱的乙醇水溶液中发生的消旋化，就是由于该酮烯醇化而引起的。

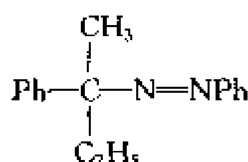


②由于反应过程中生成碳正离子而消旋化。例如，(*S*)-α-氯代乙苯的碱性水解，生成不旋光的 α-苯乙醇。



③由于反应过程中生成自由基而消旋化。例如，2-苯基-2-苯偶氮基丁烷在异辛烷中加热，则有 26% 的消旋化。





74%(旋光纯度)

(38) 外消旋体的拆分 resolution of racemic modification

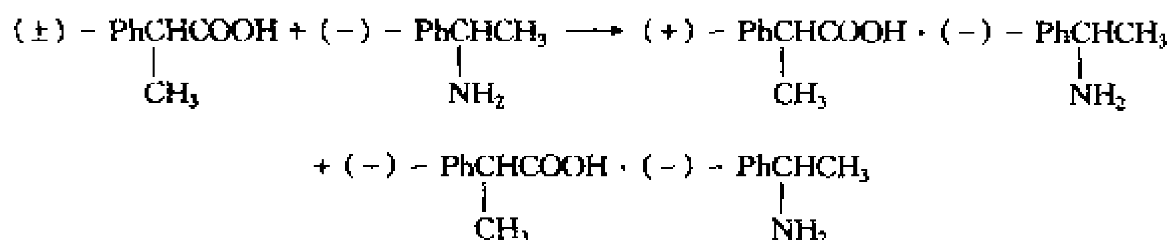
将不旋光的外消旋体的两个对映体分离成左旋体和右旋体两个组分，称为外消旋体的拆分。

拆分外消旋体的方法较多，比较常用的有以下几种。

①接种结晶法：在外消旋混合物的饱和溶液中，加入一种纯的对映体作为晶种并适当冷却，使两个对映体之一优先结晶出来。例如，谷氨酸的两个对映体的拆分已在工业上采用。

②生物化学法：利用微生物或酶在外消旋体的稀溶液中生长时破坏其中一种对映体比另一种快的方法，分离出其中一种对映体。例如，在DL－氨基酸中加入酵母，因酵母易与L－氨基酸作用而剩下D－氨基酸。

③化学法：利用一个手性试剂与外消旋体作用，生成两个非对映异构体，再根据两个非对映异构体物理性质的不同将其分开，分离后再将两个对映体复原。例如，外消旋2－苯基丙酸可以利用(－)－α－苯乙胺进行拆分：



在生成的非对映体中，(－)－2－苯基丙酸的盐在水中溶解度较小而结晶析出，(＋)－2－苯基丙酸的盐则留在母液中，分离后再使之复原。

除上述几种方法外，还可以采用色谱法、动力学拆分法或将外消旋体在手性溶剂中结晶的方法等进行拆分。

(39) 光学纯度 optical purity

在外消旋体的拆分和不对称合成中，为了判断所得到的旋光性物质的纯度，通常用“光学纯度”来表示。光学纯度亦称旋光纯度，其定义是：

$$o.p.=\frac{[\alpha]_{试样}}{[\alpha]_{纯品}}\times 100\%$$

式中o.p.代表光学纯度百分率，$[\alpha]_{试样}$代表待测试样的比旋光度，$[\alpha]_{纯品}$代表

左旋体或右旋体纯品的比旋光度。若要知道拆分外消旋体所得的对映体是否是纯品，可比较其与纯品的比旋光度而得知。例如，一个拆分得到的右旋体，测得其比旋光度为48°，而右旋体纯品的比旋光度为80°，则拆分得到的右旋体的光学纯度为60%。说明试样中含有右旋体60%，外消旋体40%，也就是试样中仍有20%的左旋体。

一般认为比旋光度与组成之间呈直线关系，因此光学纯度百分率的数值与“对映体过量百分率”的数值相同。

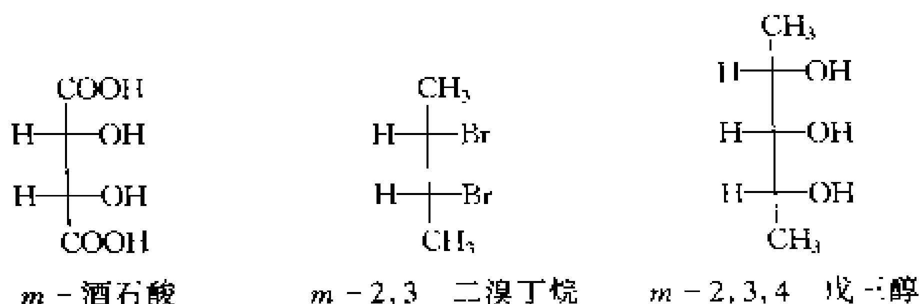
对映体过量(enantiomeric excess)是指在质量为100的试样中，两个对映体的质量差。即

$$e.e. = m_R - m_S - \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} \times 100\%$$

式中e.e.代表对映体过量百分率；[R]，[S]分别代表右(左)旋体和左(右)旋体的含量。例如，右旋体和左旋体两个异构体的质量分别为60和40，则该试样的对映体过量为20%。

(40) 内消旋化合物 meso compound

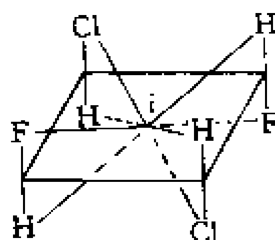
具有两个或多个手性中心的非对映异构体，由于分子内有一个对称面或对称中心而无旋光性，这种分子称为内消旋化合物。内消旋通常用 *m* - 表示。例如：



m - 酒石酸　　*m* - 2,3　二溴丁烷　　*m* - 2,3,4　戊三醇

(41) 对称中心 center of symmetry

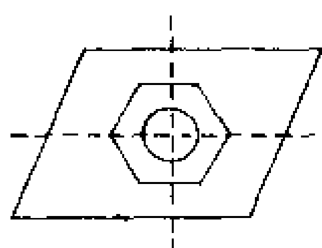
通过分子的中心与分子中的任何一个原子连一直线，然后将此直线向相反方向延长，在离中心等距离处都遇到完全相同的原子，则此中心是该分子的对称中心，用 *i* 表示。例如：



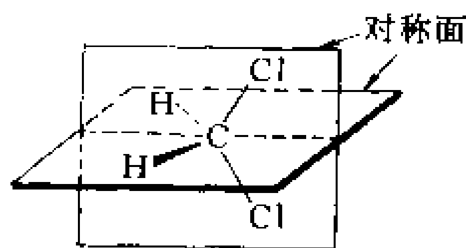
反 - 1,3　二氟 - 反 - 2,4　二氯环丁烷

(42) 对称面 plane of symmetry

如果组成分子的所有原子在同一平面上，或有一个平面通过分子能把该分子分成互为镜象的两部分，这种平面就是分子的对称面，用 σ 表示。例如，苯分子有七个对称面，其中一个是苯环所在平面，另外六个是通过分子并垂直于分子的平面，这六个面中的三个是通过六边形的对角线，另外三个是通过对边的中点。又如，二氯甲烷分子有两个相互垂直的对称面，其一是 C, Cl, Cl 所在平面，另一个是 C, H, H 所在平面。



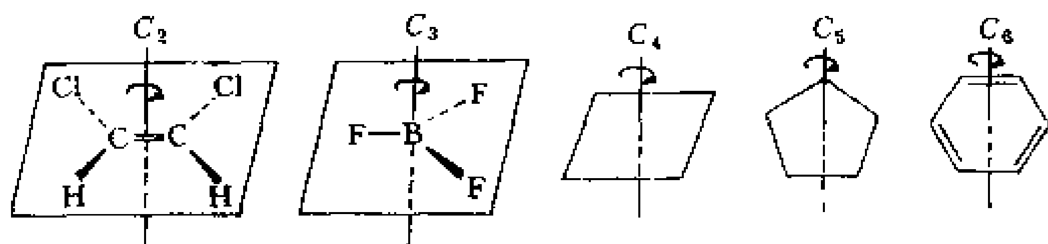
苯



二氯甲烷

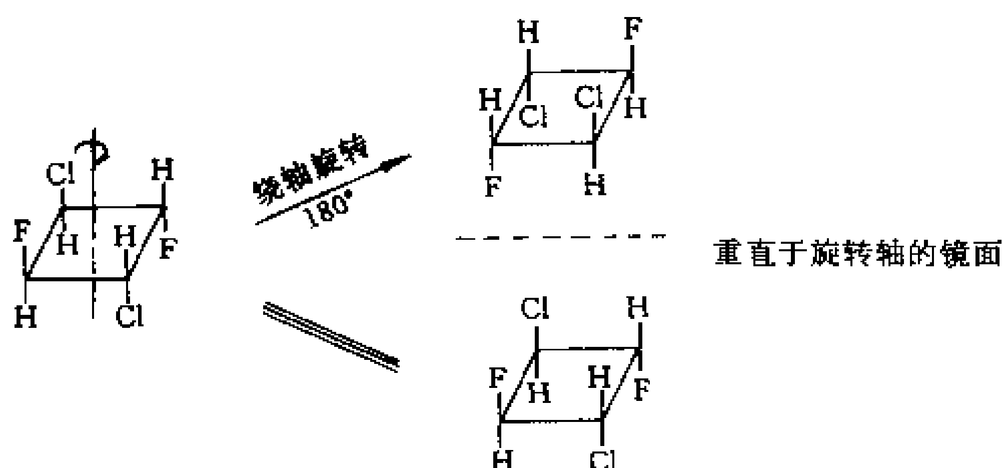
(43) 对称轴 symmetry axis

通过分子做一条直线，使分子绕此直线旋转一定角度而能同原来的分子重合，则该条直线是此分子的对称轴。如果绕此对称轴转动 α 角度后能同原来分子重合，则 $360°/\alpha = n$ 是该分子的 n 重对称轴，用 C_n 表示。例如：



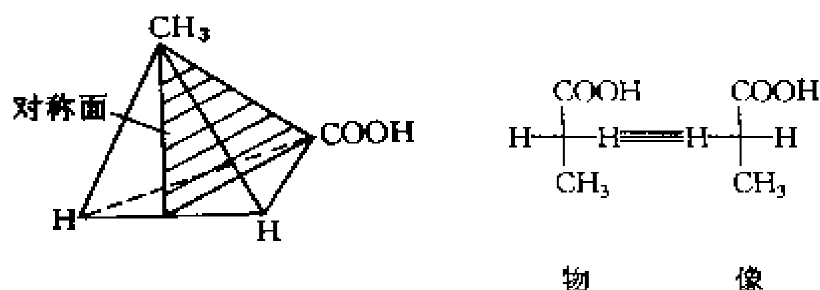
(44) 交错对称轴 alternating axis of symmertry

如果一个分子绕一个轴转动一定角度(用 α 代表转动的度数)后，再用垂直于该轴的镜面将旋转后的分子反映得到其镜象，通过这两种操作——转动和反映——得到的分子恰好能与原分子重合，则这个轴是该分子的 n 重($n = 360°/\alpha$)交错对称轴，用 S_n 表示。例如，反-1,3-二氟-反-2,4-二氯环丁烷围绕通过分子中心的轴旋转 180°，然后再用垂直于此轴的镜子反映，得到的镜象与原来分子完全相同，故反-1,3-二氟-反-2,4-二氯环丁烷具有 S_2 轴(见 132 页图)。只具有交错对称轴的有机分子为数极少。例如，3,4,3′,4′-四甲基螺[1.1′]吡啶啉的对甲苯磺酸盐，它没有对称面和对称中心，但有一个四重交错对称轴(S_4)，这个化合物直到 1956 年才首次被合成出来。



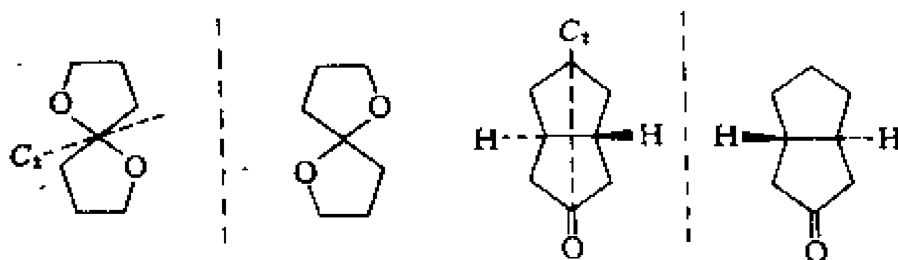
(45) **对称分子** symmetric molecule

凡具有对称面、对称中心或交错对称轴的分子,称为对称分子。对称分子的实物与其镜象重合,无旋光性。例如,丙酸分子有一个对称面,是对称分子,其物像重合,无旋光性。



(46) **非对称分子** dissymmetric molecule

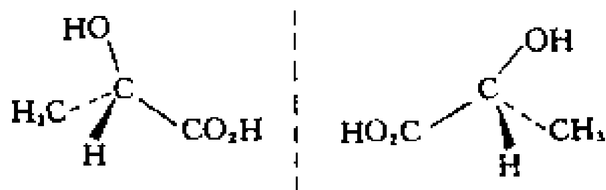
凡没有对称面、对称中心和交错对称轴而具有简单对称轴的分子,称为非对称分子。这类分子与其镜象不能重合,有旋光性。例如:



非对称分子是手性分子,但手性分子不限于非对称分子。

(47) **不对称分子** asymmetric molecule

凡没有对称轴、对称面、对称中心和交错对称轴这些对称因素的分子,称为不对称分子。这类分子与其镜象不能重合,有旋光性。例如:



(*S*)－α－羟基丙酸　　(*R*)－α－羟基丙酸

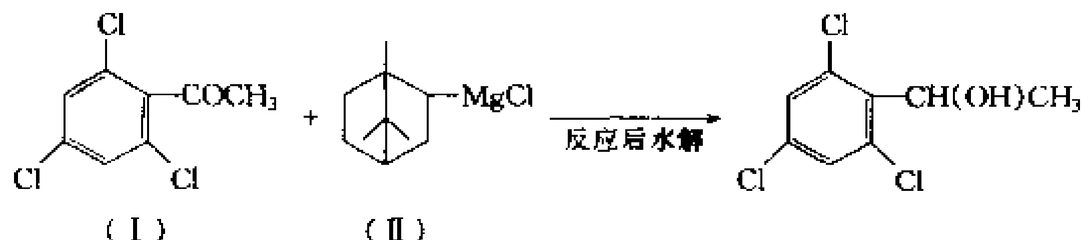
不对称分子是手性分子，但手性分子不一定都是不对称分子，也可以是具有对称轴的非对称分子。

(48) 手性试剂 chiral reagent

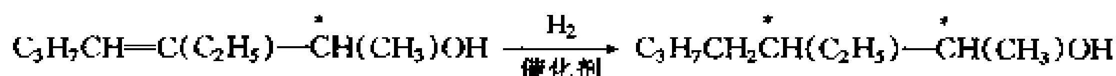
在多数情况下，手性试剂是指具有旋光性的试剂而言。例如，(+)－α－苯乙胺、(+)－酒石酸等都是手性试剂。手性试剂并不仅限于此，酶是具有手性的化合物，也是手性试剂。另外，某些非分子的不对称源，如圆偏振光，由于它能诱导某些化合物转变为旋光性物质，故圆偏振光也可看成是手性试剂。

(49) 不对称合成 asymmetric synthesis

通过底物分子的非手性部分与试剂作用后转变成手性部分，得到不等量的立体异构体的反应，称为不对称合成或手性合成(chiral synthesis)。不对称合成的方法有多种，如使用手性底物、手性试剂、手性催化剂或手性溶剂等，原则上是在手性环境中进行。例如，苯乙酮衍生物(Ⅰ)与光学活性的氯化异冰片基镁(Ⅱ)反应，然后再水解，可以得到光学纯度为79%的相应手性醇的混合物。

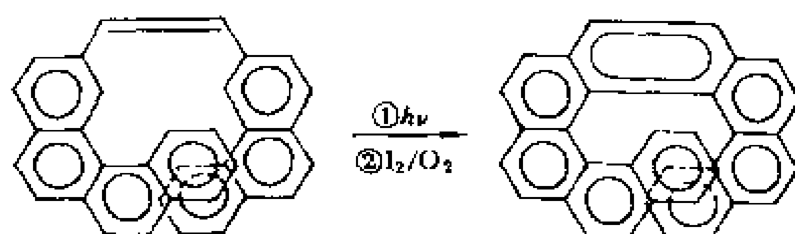


又如手性醇3－乙基－3－庚烯－2－醇，经催化加氢后可得到两个非对映异构体的混合物，其旋光产率可达70%。



$$C_3H_7CH{=}C(C_2H_5){-}\overset{*}{C}H(CH_3)OH \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2} C_3H_7CH_2\overset{*}{C}H(C_2H_5){-}\overset{*}{C}H(CH_3)OH$$

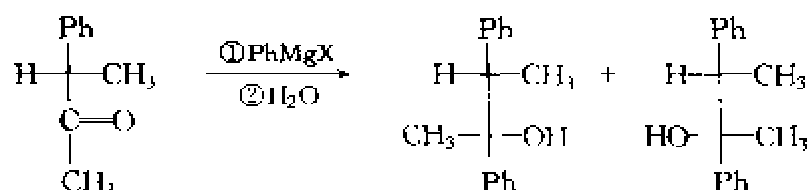
上述利用光学活性化合物介入进行的不对称合成，有时也称为部分不对称合成。若没有光学活性化合物介入，如利用圆偏振光——非分子的手性因素("手性试剂")，促使不对称合成能够进行，则称为绝对不对称合成(absolute asymmetric synthesis)。例如，用右旋圆偏振光诱导下列二芳基乙烯的环化反应，可得到具有旋光性的八螺并苯混合物，其中左旋体的光学纯度为2%。

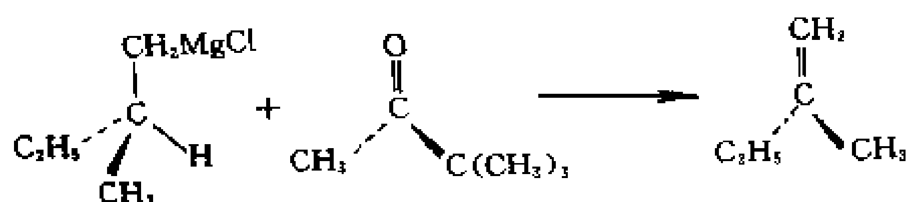


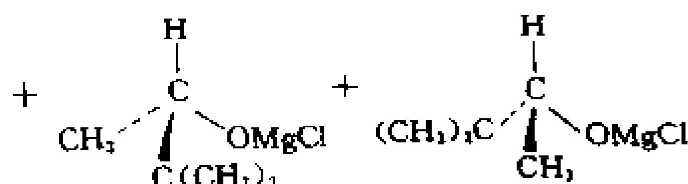
目前绝对不对称合成仅是理论上的探讨，其合成的产物只有很低的光学纯度。

(50) 不对称诱导 asymmetric induction

在产生新的手性中心时，通过分子内或分子间原有的手性中心控制反应的立体选择性，使生成的立体异构体的量不等，称为不对称诱导。新产生的手性中心与原有的手性中心可以是在同一分子内，也可以是在不同的分子内，即不对称诱导可以在分子内也可以在分子间发生。例如：





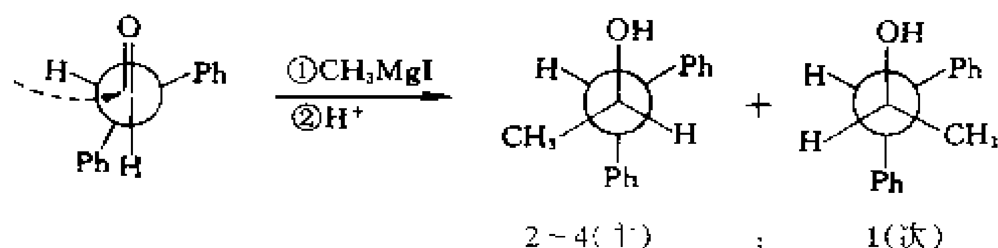


(51) Cram 规则

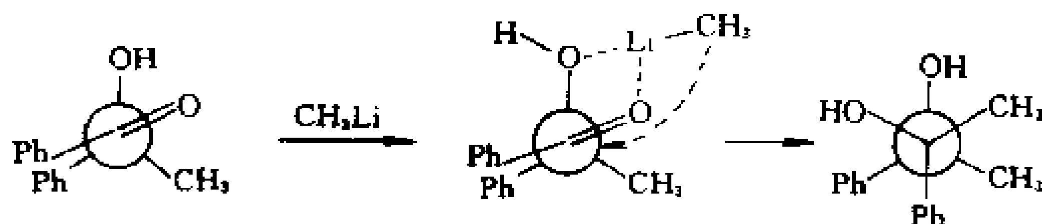
Cram 规则有时亦称不对称诱导规则(asymmetric induction rule)。

当醛或酮的 α－碳原子是手性碳原子，同时 α－碳原子上所连接的三个不同原子或基团有大(L)、中(M)、小(S)之分，这种醛或酮的羰基与试剂进行加成反应时，醛或酮采取羰基氧原子处于邻位手性碳原子连接的两个小基(M,S)之间的优势构象(如下所示)，试剂优先从双键空间阻碍最小的一边，即

从最小基团(S)一边(如图中箭头所示)进攻羰基碳原子,生成以一种构型为主的产物,称为 Cram 规则一。例如:



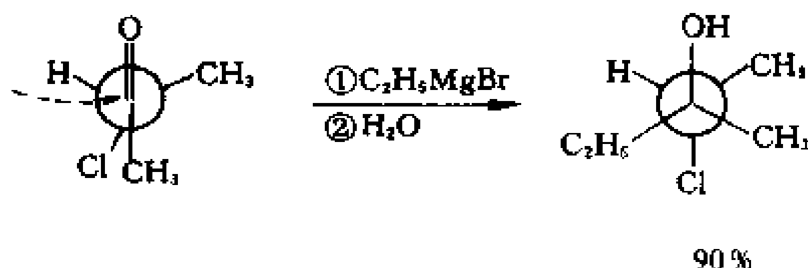
当 α－手性碳原子上连有一个羟基或氨基时,若试剂能与这些基团和羰基同时络合而呈重叠式构象,进攻试剂将从空间阻碍最小的一边进攻羰基碳原子(如图中箭头所示),称为 Cram 规则二。例如:



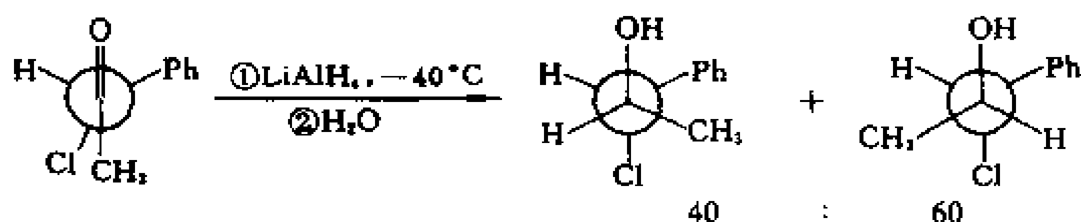
Cram 规则是以实验为根据的经验规则,利用这一规则可以对 α－碳原子是手性碳原子的醛或酮,在进行加成反应时预测其主要产物将是哪一个立体异构体。

(52) Cornforth 规则

当酮的 α－手性碳原子上连接着卤原子时,由于卤原子与羰基的偶极相互作用,使酮的优势构象是卤原子与羰基在同一平面上处于对位交叉位置,羰基进行反应时,试剂优先从空间阻碍最小的一边即小基一侧进攻羰基碳原子,称为 Cornforth 规则。例如:

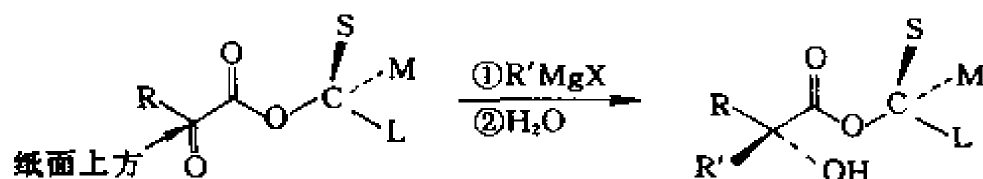


但是,若 α－手性碳原子上连接的烃基较大,产生的空间效应与氯原子的空间效应相差不多,则 Cornforth 规则的适用性受到限制。例如:



(53) Prelog 规则

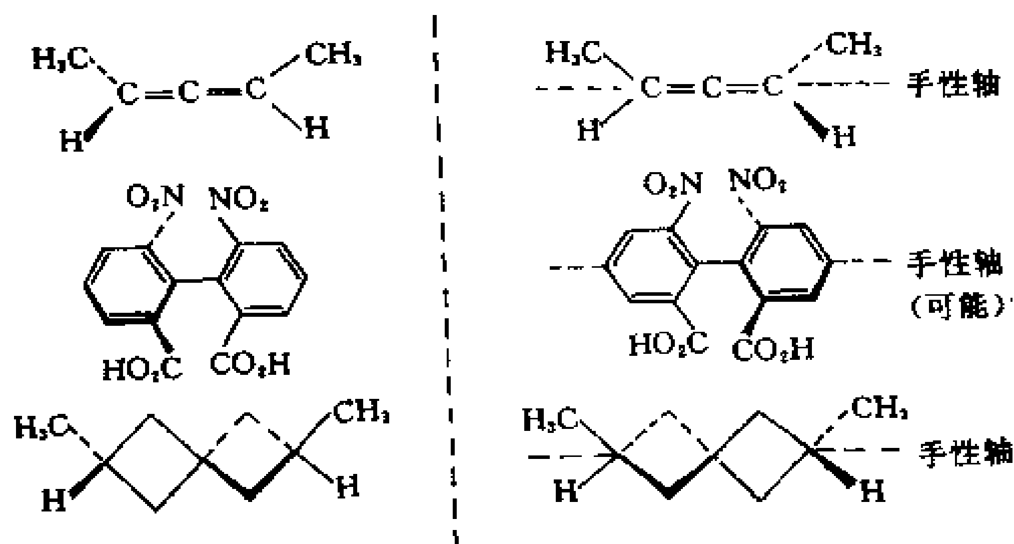
在 α－酮酸(如苯甲酰甲酸)与手性醇(如 HOCLMS, L, M, S 分别代表大、中、小原子或基团)生成的酯分子中，酮羰基进行加成或还原反应时，酯的和酮的两个羰基处于反平行位置，酯基中手性碳原子上所连接的基团之一(如 L)与酮羰基处于重叠位置(在同一平面上)，进攻试剂将主要从空间阻碍较小的一边即较小基团(如 S)一边从纸面上面或下面进攻纸面内酮羰基碳原子，生成以一种异构体为主的两个非对映异构体的混合物，而呈现旋光性，这称为 Prelog规则。其通式如下所示：



Prelog 规则常被用于测定手性醇的构型。在 Prelog 规则中，除使用手性醇外，手性胺[如 $C_2H_5(CH_3)CHNH_2$]也已被采用。

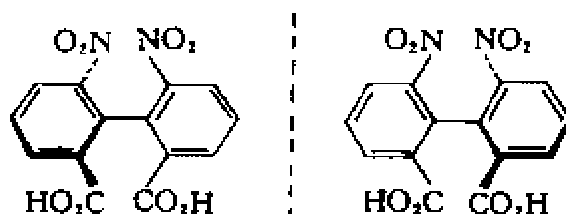
(54) 手性轴 chiral axis

分子的轴上原子不是对称地被取代，而使分子整体产生手性，这种轴称为手性轴。例如，在某些丙二烯、联苯和螺环化合物中可能存在手性轴。含有手性轴的分子，虽无手性中心，但分子整体具有手性，能以一对对映体存在。例如：

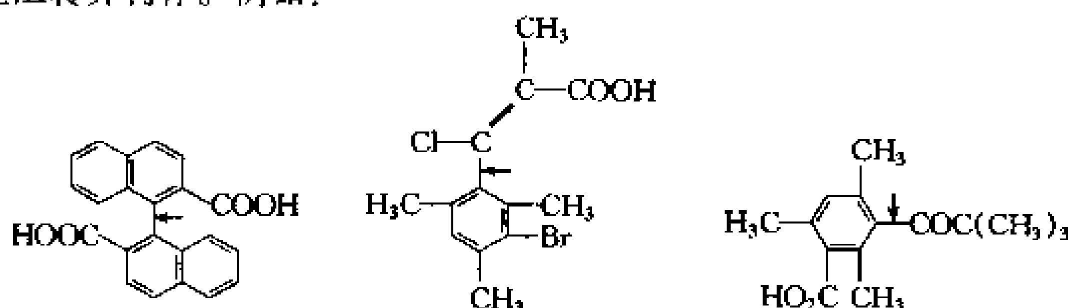


(55) 阻转异构体 atropisomer

由于单键旋转受到阻碍或旋转非常缓慢从而能够分离出来的立体异构体，称为阻转异构体。这种类型的立体异构现象，称为阻转异构现象。阻转异构体是光学活性物质，以一对对映体形式存在。例如，6,6′－二硝基－2,2′－联苯二甲酸具有光学活性，它有两个不能重合的对映异构体。

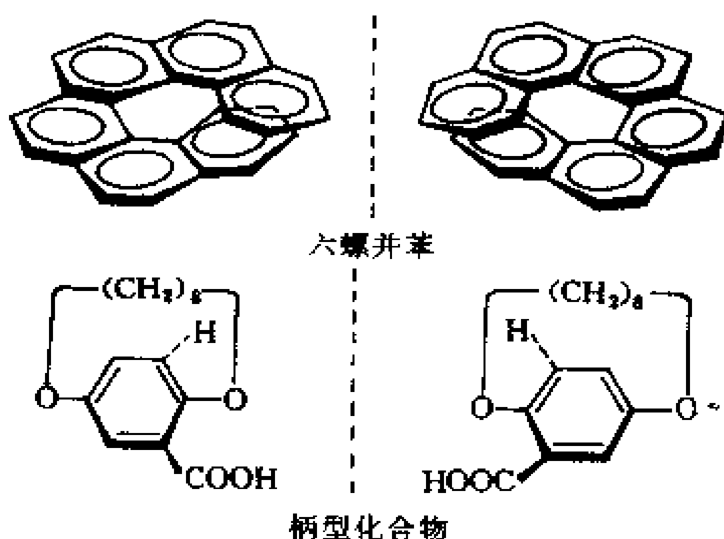


除联苯衍生物外，还有许多类似化合物也由于键的旋转受阻（箭头所指的键）而产生阻转异构体。例如：



(56) 手性面 chiral plane

已知少数分子，既没有手性中心也没有手性轴，但分子整体具有手性，能以不能重合的物体与镜象结构存在。这类分子可看成是含手性面的分子。在这类分子中有一部分结构处于同一平面内，由于它的存在使分子产生手性，这个平面称为手性面。某些螺烯（helicene）类化合物和柄型化合物（ansa compound）分子中存在手性面。例如：

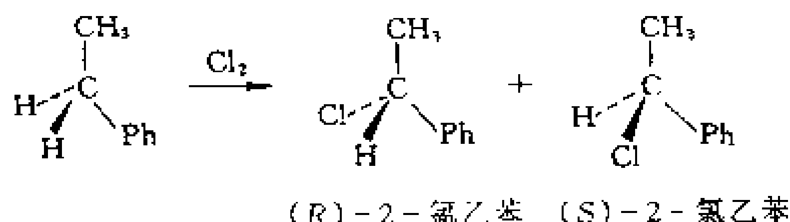


在六螺并苯分子中，手性面是第三和第四两环，第一环和第六环分别在手性面的上面和下面。上述柄型化合物的手性面，则是包含氧原子在内的连接羧基的苯环。

(57) 等位原子(基团) homotopic atom (group)

当一个非手性碳原子连接两对相同的原子(基团)时，若两个相同原子(基团)之一被不同于原有的原子(基团)取代，无论哪一个原子(基团)被取代，都得到同一个产物，则这两个原子(基团)在化学上和拓扑学上都是等同的，这两个原子(基团)称为等位原子(基团)或等价原子(基团)。例如，丙烷亚甲基的两个氢原子，无论哪一个氢原子被取代所得产物均相同，因此这两个氢原子被称为等位原子或等价原子。

当一个非手性碳原子连接两个相同的和两个不同的原子(基团)时，若两个相同的原子(基团)之一被不同于任何一个原有原子(基团)取代，这两个原子(基团)虽在化学上是等同的，但在拓扑学上是不等同的，这样的两个原子称为异位原子(heterotopic atom)(基团)或不等价原子(基团)。例如，乙苯的两个 α－氢原子，化学上是等同的，但在拓扑学上是不等同的，因为两个 α－氢原子分别被同一原子取代，将生成立体化学上不同的产物——一对对映体：



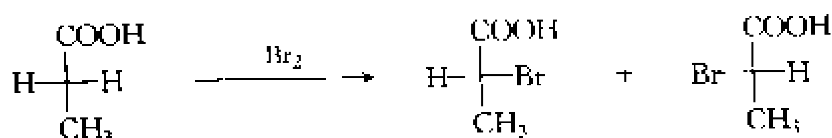
(R)－2－氯乙苯　(S)－2－氯乙苯

辨认分子中的原子(基团)是等位的还是异位的，在与酶有关的反应中通常是必要的。

异位原子(基团)包括对映异位和非对映异位原子(基团)两种，见对映异位原子词条。

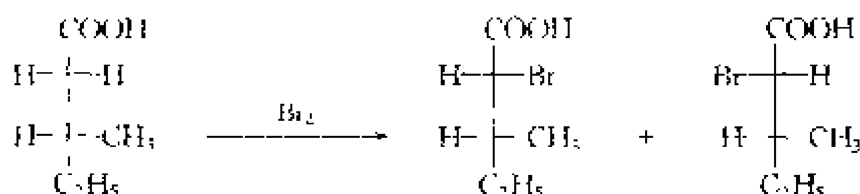
(58) 对映异位原子(基团) enantiotopic atom (group)

连有两个相同的和两个不同的原子(基团)的碳原子，当两个相同的原子(基团)分别被不同于原有原子(基团)取代后，生成一对对映异构体，这样的两个原子(基团)称为对映异位原子(基团)。例如，乙醇分子中亚甲基上的两个氢原子，丙酸分子中亚甲基上的两个氢原子均为对映异位原子。



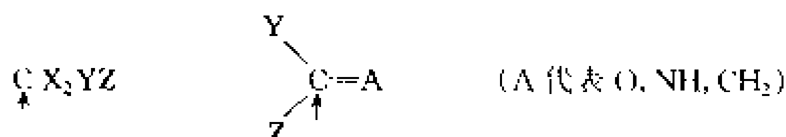
若两个相同的原子(基团)分别被不同于原有原子(基团)取代后，生成非

对映异构体，则这两个原子(基团)称为非对映异位原子(基团)[diastereotopic atom (group)]。例如，β－甲基戊酸的两个α－氢原子是非对映异位原子。

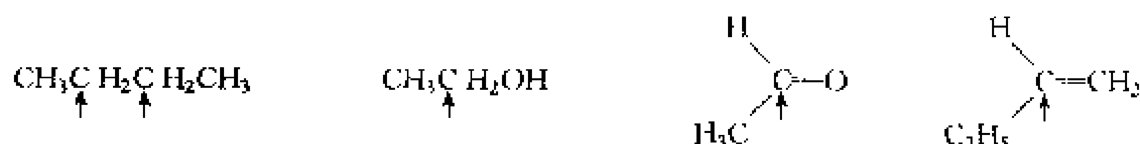


(59) 前手性碳原子 prochiral carbon atom

若一个碳原子所连接的四个原子或基团只有两个相同，如 CX_2YZ 和 YZC═A (C═A 相当于一个碳原子连接两个相同的原子或基团)，这两个相同原子或基团之一被取代或进行加成等反应后，该碳原子转变成手性碳原子，则这种碳原子称为前手性碳原子或前手性中心。可用通式表示如下(箭头所指的碳原子为前手性碳原子)：

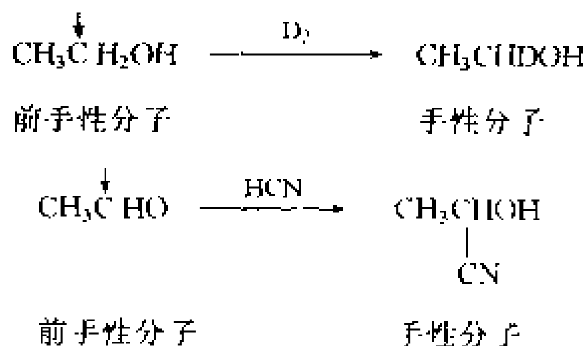


例如：



(60) 前手性分子 prochiral molecule

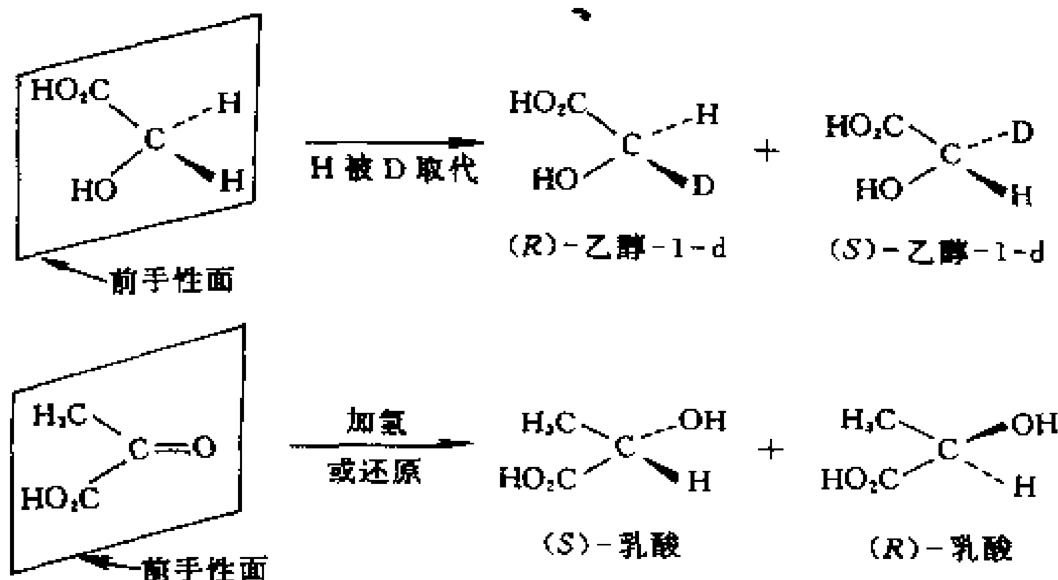
含有前手性碳原子的分子，其前手性碳原子经过反应后，转变成手性碳原子，同时得到的产物也是手性分子，则原来的分子称为前手性分子。例如，乙醇和乙醛是前手性分子(箭头所指的碳原子是前手性碳原子)。



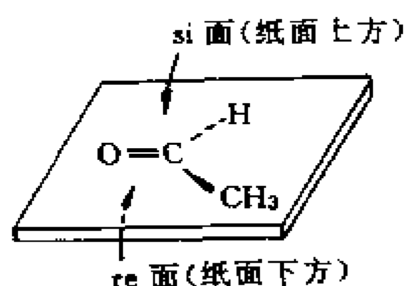
(61) 前手性面 prochiral face

当一个碳原子连有两个相同的和两个不同的原子或基团时，如 CX_2YZ 和

YZC═A (A 代表 O, NH, CH_2 等)，该分子则具有一个对称面。如果该分子中的一个 X 被不同于 XYZ 的原子或基团(如 W)取代，或分子进行其它的反应(如 C═A 进行加成等反应)，则分子中原有非手性碳原子变成手性碳原子，这种原非手性分子中的对称面称为前手性面。由于前手性面的两边被试剂进攻将形成两种构型不同的产物，它们是一对对映异构体，故前手性面亦称对映异位面，简称对映面(enantiotopic face)。例如：



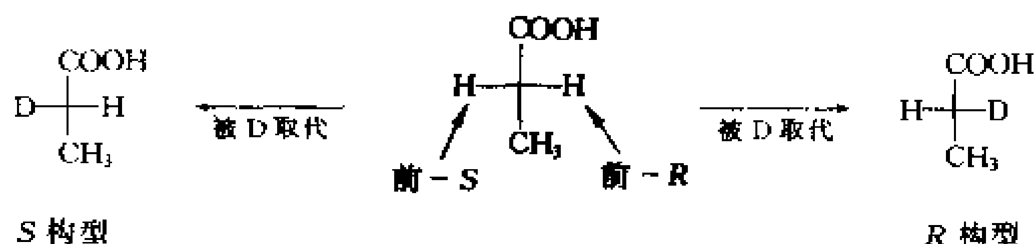
具有前手性面的分子在进行反应时，试剂可以从前手性面的两边进攻，即分子有两个面呈现在进攻试剂面前。根据次序规则这两个面分别称为 re(来自拉丁文 rectus)面和 si(来自拉丁文 sinister)面。如果从一个面的方向看，分子中与前手性碳原子相连的原子或基团由大到小按顺时针排列，则该面称为 re 面，若按反时针顺序排列，则该面称为 si 面。例如，乙醛的 re 面和 si 面如下所示。



(62) 前-*R* 和前-*S* pro-R and pro-S

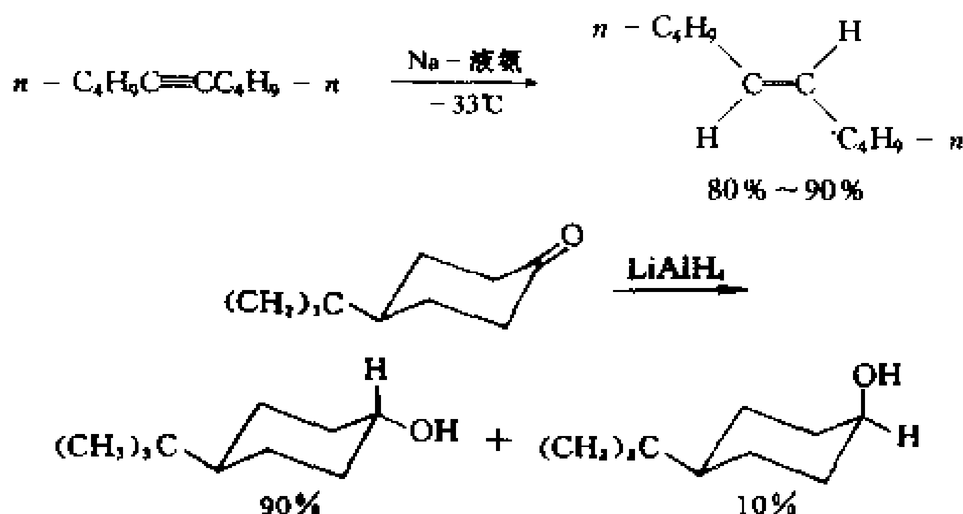
当一个碳原子连接两个相同的和两个不同的原子或基团时，如 CX_2YZ，两个相同的原子或基团之一如 X 被不同于原有的原子或基团如 W 取代后，若

产生的化合物的构型是 *R*，则该原子或基团 X 称为前－*R*。反之，若所得产物的构型是 *S*，则该原子或基团 X 称为前－*S*。这两个相同原子或基团如 X 其中一个是前－*R*，另一个是前－*S*。例如，丙酸的两个 α－氢原子被氘取代的反应，当一个 α－氢原子被氘取代后，若生成 *S* 构型的 α－氘代丙酸，则这个氢原子被称为前－*S* 氢原子；若生成 *R* 构型产物，则这个氢原子就称为前－*R* 氢原子：



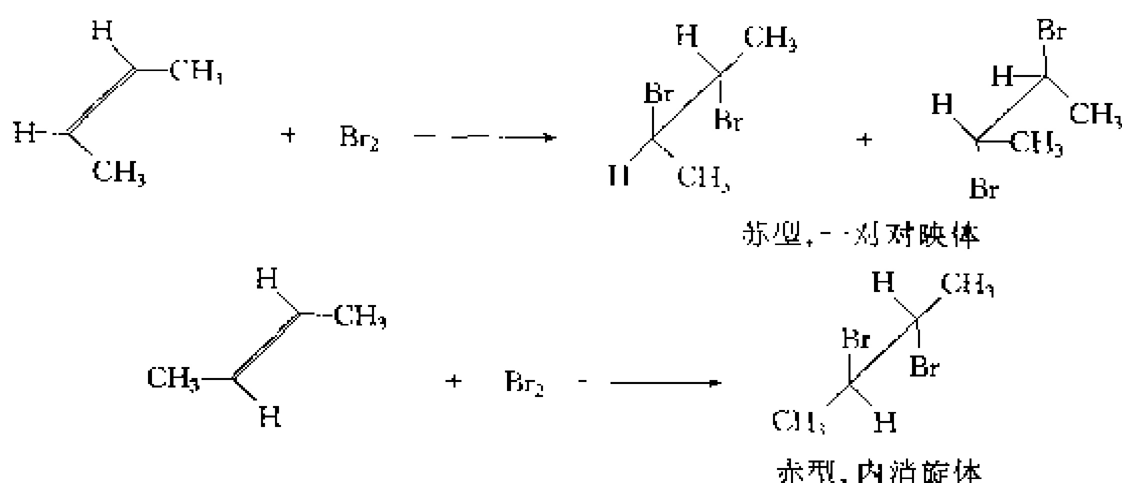
(63) 立体选择性 stereoselectivity

一种底物在特定的反应中可能生成两个或两个以上立体异构的产物时，只有其中一种立体异构体占优势，称为立体选择性，这种反应称为立体选择反应(stereoselective reaction)。例如：



(64) 立体专一性 sterospecificity

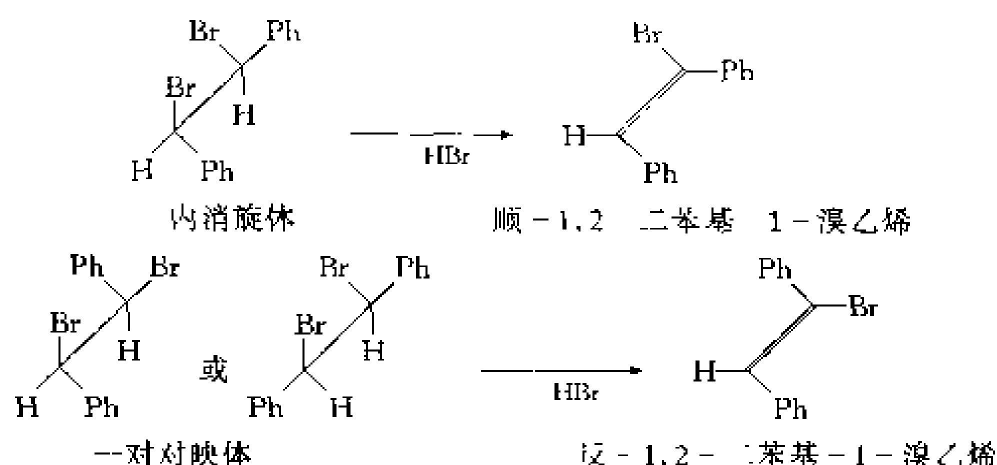
不同的立体异构的底物，在相同的条件下与同一试剂进行反应，分别得到不同的立体异构的产物，即每一种立体异构底物只给出相应的立体异构产物，称为立体专一性。这种反应称为立体专一反应(stereospecific reaction)。立体专一反应是有机化合物在反应过程中涉及的立体化学问题，在碳碳双键的加成、消除、亲核取代等反应中都存在。例如，顺－2－丁烯与溴加成得到 2,3－二溴丁烷的一对对映体(苏型)，而反－2－丁烯在同样条件下反应，则得到内消旋的 2,3－二溴丁烷(赤型)。



赤型,一对对映体

赤型,内消旋体

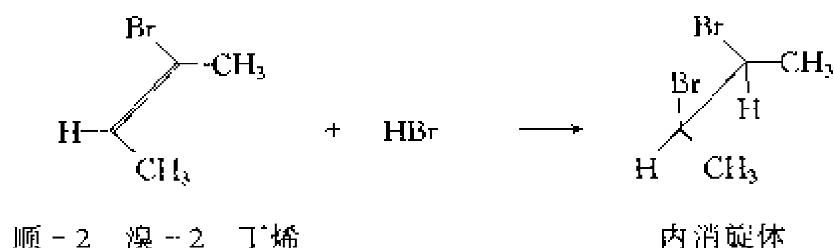
又如内消旋的1,2-二苯基-1,2-二溴乙烷脱溴化氢给出顺-1,2-二苯基-1-溴乙烯,而(+)-或(-)-异构体则生成反-1,2-二苯基-1-溴乙烯。



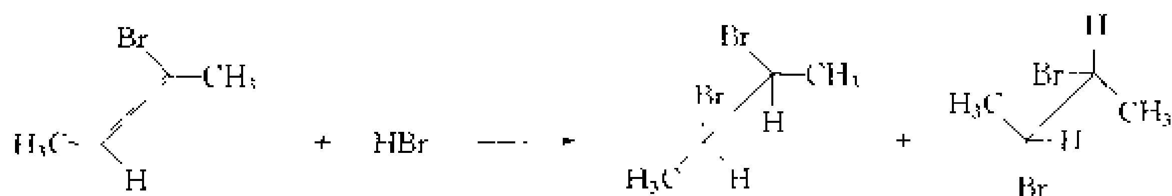
内消旋体　　顺-1,2-二苯基-1-溴乙烯

一对对映体　　反-1,2-二苯基-1-溴乙烯

值得注意的是,所有立体专一反应必然是立体选择性的(见立体选择性词条),但立体选择反应不全是立体专一性的。例如,2-溴-2-丁烯与溴化氢在低温下的自由基加成反应,顺式异构体生成内消旋的2,3-二溴丁烷,反式异构体生成(±)-2,3-二溴丁烷,此反应既是立体专一反应,也是立体选择反应。然而,此反应在高温进行时,顺、反两种异构体都生成相同的混合物——75%的外消旋体和25%的内消旋体。此反应对顺、反异构体则是立体选择反应,但不是立体专一反应。



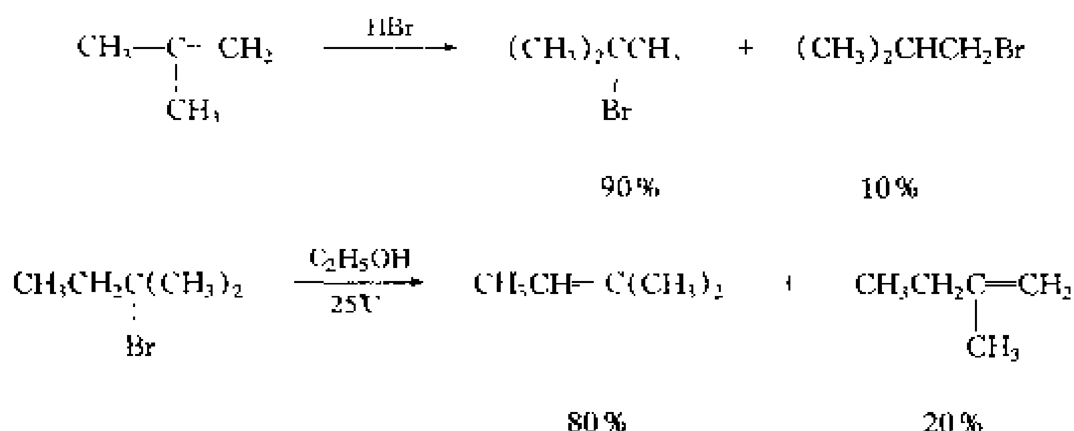
顺-2-溴-2-丁烯　　内消旋体



反-2-溴-2-丁烯　　　　　　　　　　外消旋体

(65) 区域选择性 regioselectivity

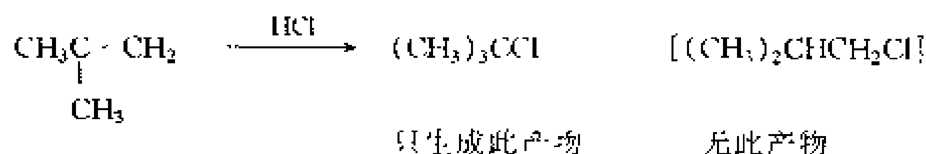
在一个反应中，试剂作用于底物可能有两种或多种取向，生成两种或多种构造(位置)异构体，但反应产物却以一种构造(位置)异构体为主，称为区域选择性。这种反应称为区域选择反应(regioselective reaction)。例如：



区域选择性与立体选择性(见立体选择性词条)不同，前者是指反应生成构造(位置)异构体的倾向性，而后者则是指反应生成立体异构体的倾向性。

(66) 区域专一性 regiospecifity

在一个反应中，底物与试剂反应，虽然可能生成几种构造(位置)异构体，但反应结果只生成一种专一的构造(位置)异构体，称为区域专一性，这种反应称为区域专一反应(regiospecific reaction)。例如：

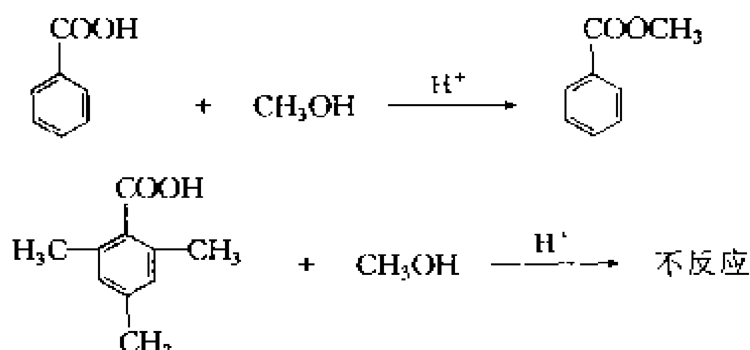


区域专一性也常常作为区域选择性的同义词使用，但两者是有差别的。前者只生成一种构造(位置)异构体，后者则是在生成的几种构造(位置)异构体中以其中一种为主。

区域专一性与立体专一性不同，前者是指反应生成单一的构造(位置)异构体，而后者则是指一种立体异构体只生成一种相关的立体异构体

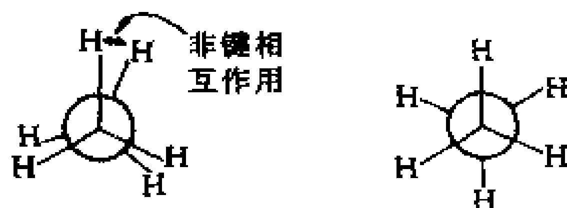
(67) 空间效应 steric effect

分子内或分子间非键合原子或基团之间相互接近时，由于原子和基团的大小和形状不同而产生的相互影响，称为空间效应，也称立体效应或位阻效应。这是一种取代基效应，它对于有机化合物的酸碱性、稳定性和反应活性等有重要影响。例如，苯甲酸与甲醇在酸催化下能直接进行酯化反应，生成苯甲酸甲酯。而2,4,6－三甲基苯甲酸在同样条件下不能发生酯化反应。这是由于2,4,6－三甲基苯甲酸分子中两个邻位甲基阻碍了甲醇进攻羰基碳原子，因此酯化反应不能进行。



(68) 非键相互作用 non-bonded interaction

非键合原子或基团彼此之间所产生的排斥力或吸引力，统称非键相互作用。非键相互作用中的排斥力，也称非键张力。例如，乙烷的重叠式构象没有交叉式构象稳定，是由于在乙烷的重叠式构象中，非键合的氢原子之间的非键相互排斥较大之故，即由于非键张力造成的。



(69) Baeyer 张力学说

1885年 von Baeyer A 提出了张力学说，其内容大致如下。他假定，所有成环的碳原子都在同一平面上，且形成正多边形。因此环中碳原子之间的夹角就不一定是正常的四面体键角——109.5°，例如：



环上每个键偏离的度数：

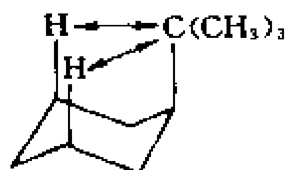
24.75°　　9.75°　　0.75°　　－5.25°　　－9.55°　　－12.75°

Baeyer 认为，环中碳原子之间的夹角"偏离"109.5°时，将产生张力，"偏离"的程度越大，环的张力越大，环的稳定性越小。

目前已知，只有三元环的碳原子在同一平面上，其它环都不是。六元及更大的环，由于非平面结构，无张力而稳定，且已合成出来。故 Baeyer 张力学说现已不用，但由于此学说是说明成环分子中碳碳键夹角产生的张力，因此这种角张力也称 Baeyer(角)张力。

(70) 立体张力 steric strain

两个或多个非键合原子或基团，当彼此相互接近使其间的距离比 van der Waals半径之和小时，彼此产生斥力，这种斥力称为 van der Waals 斥力，亦称**立体张力**。例如，叔丁基环己烷分子，叔丁基处于 *e* 键较处于 *a* 键稳定。因为当叔丁基处于 *a* 键时，由于它的体积较大，它与 3，5 位 *a* 键上的氢原子有很强的相互排斥力即立体张力。

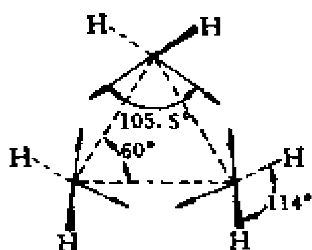




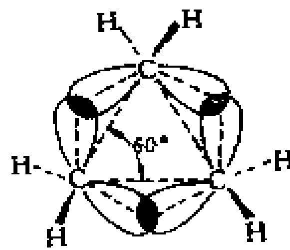
能量较高，较不稳定　　　　能量较低、较稳定

(71) 角张力 angle strain

任何原子都倾向于使其键角与成键轨道最大重叠时两原子间的连接线的角度(正常键角)相符合。若不相符时，将引起永久变形而产生张力，这种张力称为角张力，亦称 Baeyer 张力。例如，环丙烷分子中碳原子之间的夹角为60°，而碳原子的 sp^3 杂化轨道对称轴之间的夹角是 109.5°，由于两者的偏差(如图Ⅰ所示)而产生的张力即角张力。因此，利用角张力可以解释环丙烷的活泼性，如容易开环等。这与利用现代理论解释环丙烷的角张力是一致的。即环丙烷的活泼性来自于碳原子的杂化轨道不是最大重叠，而是以弯曲的方式重叠的，形成的 C—C σ 键是弯曲键，如图(Ⅱ)所示。这样的键较弱，因此容易断裂。



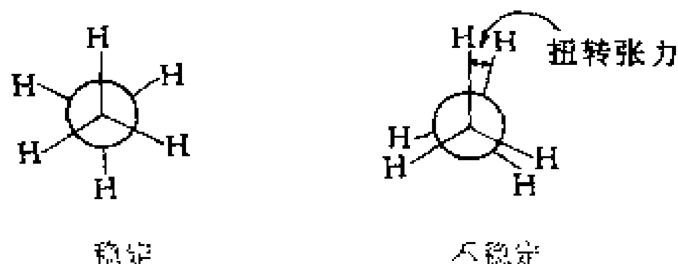
(Ⅰ)



(Ⅱ)

(72) 扭转张力 torsional strain

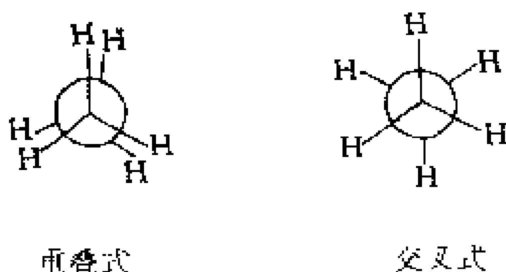
相互连接的两个 sp^3 杂化碳原子，与乙烷相似，倾向于使它们的键成为交叉式构象，即两个碳原子上所连接的原子或基团处于交叉式。任何偏离交叉式都会引起两个碳原子上的 C—X 键（在 CH_3—CH_3 分子中为 C—H 键）的成键电子对的相互排斥，这种排斥力称为扭转张力，亦称 Pitzer 张力。例如，乙烷的交叉式构象最稳定，重叠式或重叠式与交叉式之间的任何一种构象均没有交叉式构象稳定，都是由于两个碳原子上 C—H 键的成键电子的斥力，即扭转张力造成的。



稳定　　　　不稳定

(73) 构象 conformation

含有两个或两个以上多价原子的有机化合物，由于围绕单键旋转导致分子中其它原子或基团在空间排列不同，分子的这种立体形象称为构象。一种排列相当于一种构象，因此一种分子具有无穷多的构象。例如，乙烷分子的 C—C 单键在旋转过程中，由于两个甲基的相对位置不同，可以形成无穷个构象，其中一种是两个碳原子上的各个氢原子处于相互重叠位置，称为重叠式构象，另一种是一个甲基上的氢原子正好处于另一个甲基上两个氢原子之间的中线上，称为交叉式构象。

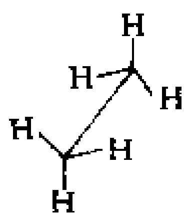


重叠式　　　　交叉式

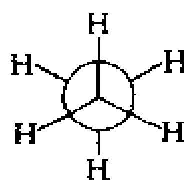
重叠式和交叉式构象是乙烷构象中的两个极限情况，又称极限构象。重叠式能量比交叉式能量约高 12.5kJ·mol^{-1}。在一个分子的所有构象中，能量最低稳定性最大的构象称为优势构象，例如，乙烷的交叉式构象是优势构象。

(74) 构象式 conformational formula

分子的构象表达式称为构象式。分子的构象式一般用透视式和 Newman 投影式表示。例如，乙烷的构象式可用下列透视式和 Newman 投影式表示。



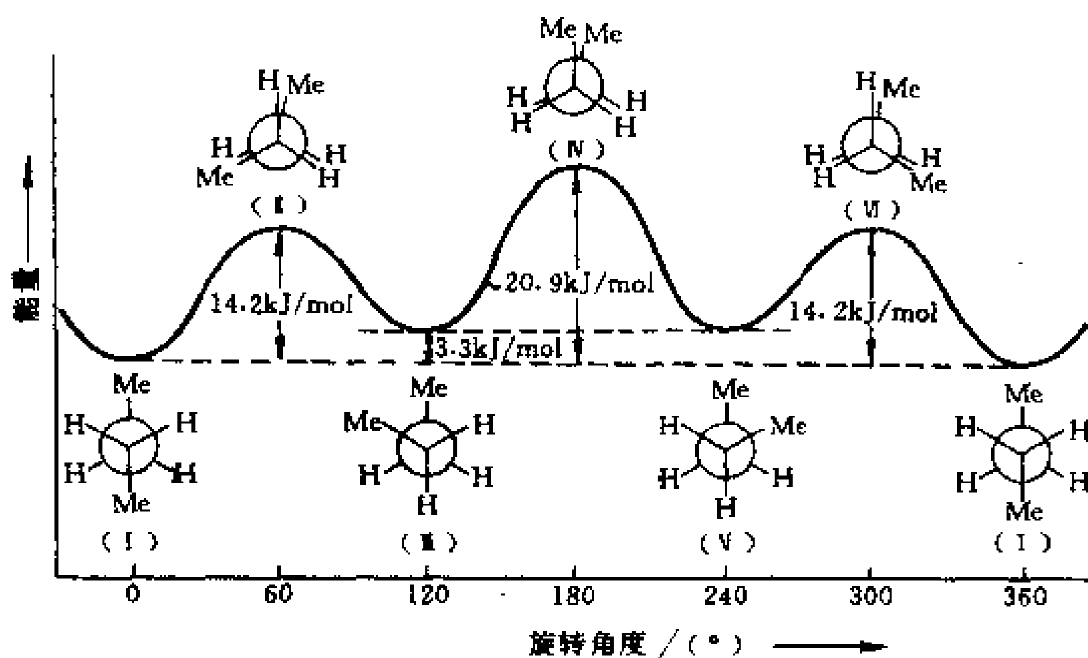
透视式



Newman 投影式

(75) 构象异构体 conformational isomer

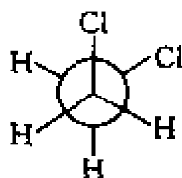
构型一定的分子有无穷个构象，只有在围绕分子内单键旋转过程中，位于能量－旋转角度曲线上各极小值处的那些构象，称为构象异构体，简称异象体(conformer)。有时亦称旋转异构体(rotation isomer)。例如，正丁烷的对位交叉式(Ⅰ)和邻位交叉式构象(Ⅲ)和(Ⅴ)是构象异构体。

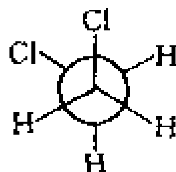


正丁烷不同构象的能量曲线图

(76) 构象对映体 conformational enantiomer

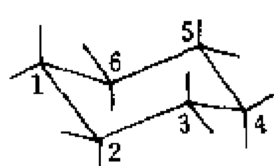
在构象异构体中，若两种构象具有实物和镜象关系，则它们互为构象对映体。例如，在正丁烷三个构象异构体中的(Ⅲ)和(Ⅴ)(见构象异构体词条)是构象对映体。又如1,2－二氯乙烷的两种邻位交叉式构象，也是一对构象对映体。



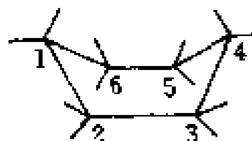


(77) 环己烷的构象 conformation of cyclohexane

在环己烷分子中，碳原子是四面体结构，碳原子之间以单键相连，键角是109.5°，因此分子中的六个碳原子不可能形成平面形的环，而只能形成折曲式的环，在这种环中的其中两种排列方式，分别称为椅型构象和船型构象。



椅型

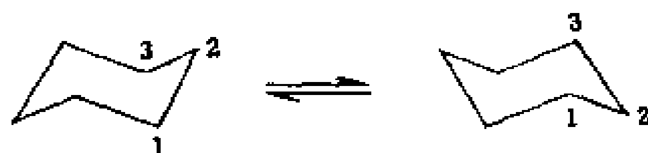


船型

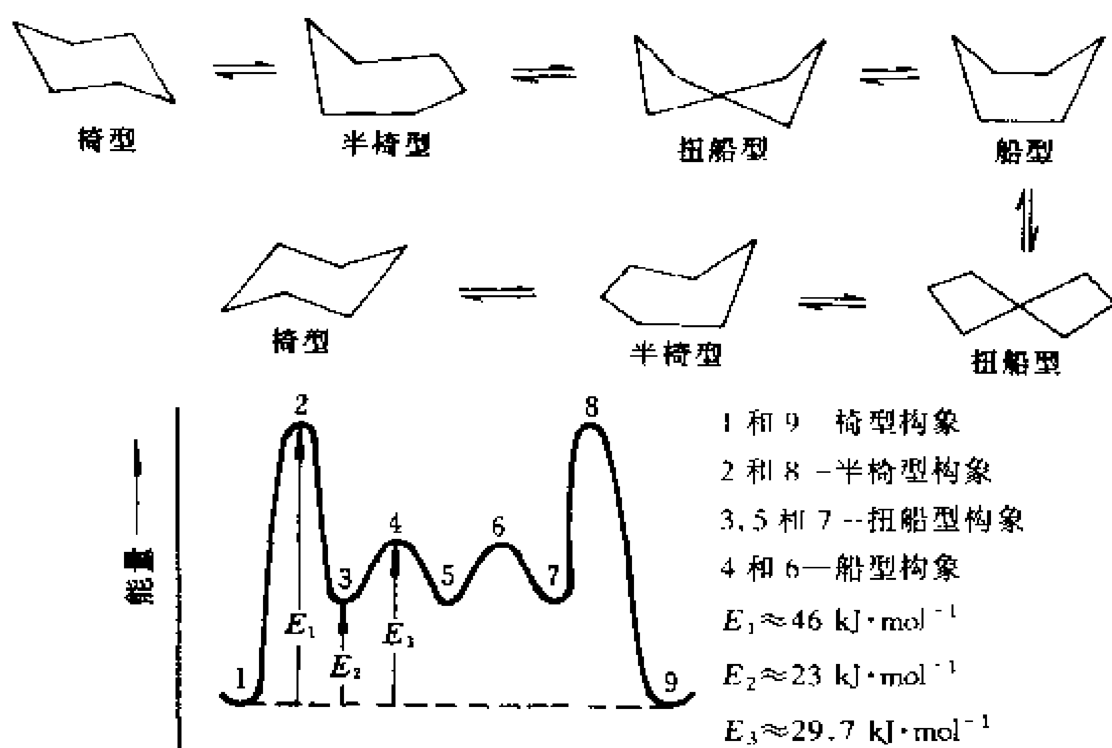
在椅型构象中，若使 C－2，C－3，C－5 和 C－6 处于同一水平面内，则 C－1和 C－4 分别处于该平面的上面和下面，整个分子像"椅子"，故称椅型构象。它是非平面形的，键角 109.5°，故没有角张力(见角张力词条)。又由于所有相邻的两个碳原子上的 C—H 键都处于交叉位置，故也没有扭转张力(见扭转张力词条)。另外非键合原子之间也没有排斥力，即没有立体张力(见立体张力词条)。从这几方面看，椅型构象是环己烷能量最低、最稳定的构象。

在船型构象中，C－2，C－3，C－5 和 C－6 处于同一平面内，C－1 和 C－4 则处于该平面上面，整个分子像"船"，故称船型构象。它是非平面形的，键角 109.5°，故没有角张力；但 C－2，C－3，C－5 和 C－6 上的 C—H 键处于重叠位置，有扭转张力。另外，C－1 和 C－4 的两个 a 键上的氢原子间的距离是 0.183nm，比两个氢原子的 van der Waals 半径之和(0.24nm)小很多，因此有立体张力。从这几方面考虑，船型构象比椅型构象能量高(大约高 29.7 $kJ\cdot mol^{-1}$)。

在环己烷分子中，由于围绕 C—C 单键可以旋转，因此一种椅型构象可以转变成另一种椅型构象，椅型构象之间的这种相互转化称为构象翻转。



在这种转化过程中，除经过船型构象外，还经过扭船型构象和半椅型构象。在扭船型构象中，C－2 和 C－3，C－5 和 C－6 上的 C—H 键偏离了重叠式，同时 C－1和 C－4 上处于"a 键"上的氢原子的立体张力亦减少到最小，其能量比船型约低 6.7$kJ\cdot mol^{-1}$。在半椅型构象中，由 C－2 到 C－6 五个碳原子在同一平面内，具有角张力和扭转张力，是能量最高的一种构象。环己烷各种构象之间的相互转变及其能量变化的示意图如下所示。

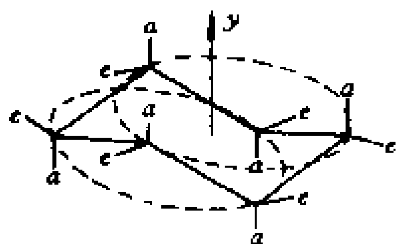


环己烷分子的能量曲线图

一般而言,环己烷的构象有椅型和船型,这是两种极限构象。根据热力学计算结果推测,在 25℃ 时,环己烷基本上是以椅型构象存在,船型构象仅约占 0.1%。

(78) 直立键和平伏键 axial bond and equatorial bond

在环己烷的椅型构象中,C－1,C－3 和 C－5 处于同一平面,C－2,C－4 和 C－6 处于另一平面,此二平面彼此平行,另外通过分子中心有一个垂直于此二平行平面的轴线。如图所示。

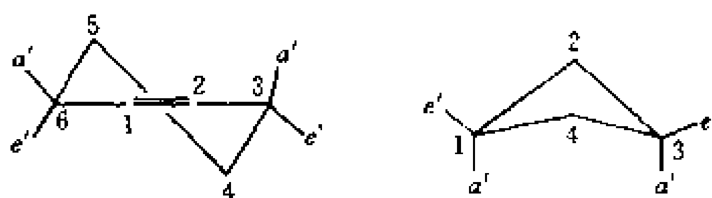


从图(或用模型)可以看出,环己烷椅型构象中的十二个 C—H 键可以分成两类。一类是六个 C—H 键与分子的轴线平行(离轴线向外偏 7°),是直立的,称为直立键,也称竖键、旗杆键或 *a* 键。其中在上边平面内的三个 C—H 键方向朝上,而在下边平面内的三个 C—H 键方向朝下。另一类是六个 C—H 键约呈水平状向外伸(与分子的平均平面成 19.5°),并交替地三个偏上三个偏

下，这种键称为平伏键，也称横键或 e 键。

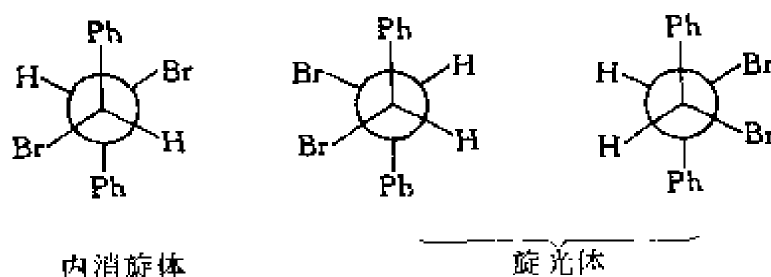
(79) 假直立键和假平伏键 pseudoaxial bond and pseudoequatorial bond

对于某些环状分子，由于它们是非平面构象，使得分子中某些碳原子上的取代基具有直立或平伏的特性。但这些键又与环己烷分子中的键不同，其中“直立”的相应键与分子的轴线不完全平行，而是有些向外偏，这种键称为假直立键，也称假竖键或假 a 键；“平伏”的相应键亦非水平位置，而是向里偏向环的中心，这种键称为假平伏键，也称假横键或假 e 键。例如，环己烯分子中的 C－3 和 C－6 上的键，环丁烷分子中的 C－1 和 C－3 上的键等。



(80) 构象分析 conformational analysis

研究分子中优势构象的存在，以及构象对于分子的物理性质和化学性质的影响，称为构象分析。例如，二溴芪 PhCHBr—CHBrPh 有三个立体异构体——左旋体、右旋体（总称旋光体）和内消旋体，它们的物理性质和化学行为不同。内消旋体：mp237℃，在乙醚中的溶解度为 1∶1025。旋光体：mp 114℃，在乙醚中的溶解度为 1∶37（比内消旋体大）。在碘化钾－丙酮溶液中脱溴时，内消旋体比旋光体约快 100 倍。旋光体和内消旋体的存在及其性质上的差异，利用构象分析可以得到完满解释。在二溴芪分子中，占优势的构象是两个苯基处于对位交叉式，因此两个溴原子的相对位置则有两种可能：



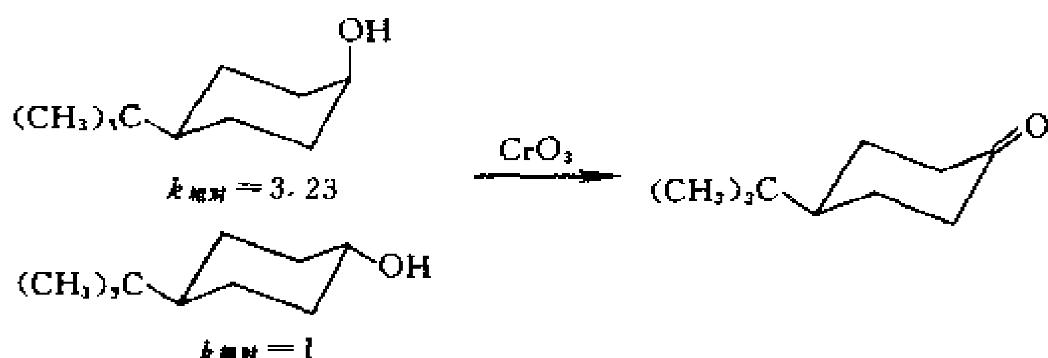
内消旋体　　　　旋光体

这种非对映体的构象差异与顺反异构体的构型不同相似，因此物理性质不同。在化学行为上的差别，由于脱溴是 E2 反式消除，内消旋体的两个溴原子正处于反式，有利于消除。而旋光体的两个溴原子处于邻位交叉（顺式），故需吸收一定能量克服能垒旋转为两个溴原子处于反式，E2 消除才能发生。另外，内消旋体消除溴时，两个苯基亦处于对位交叉（反式），过渡态中两个大基相距较远，而有利于消除。相反，旋光体脱溴时的过渡态，两个苯基处于邻位交叉，与

在内消旋体中的对位交叉相比，两个苯基较拥挤、张力大、能量高，因此不利于消除。

(81) 构象效应 conformational effect

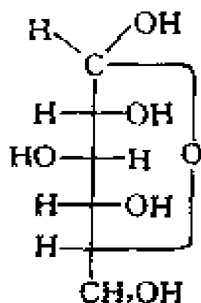
分子由于构象不同而对分子的化学反应性等性质所产生的不同影响，统称构象效应。例如，利用铬酸酐(CrO_3)氧化4-叔丁基环己醇的顺反异构体，顺式为反式的3.23倍，是由于顺式的羟基在被氧化前因处于直立键，它与3，5位上的氢原子之间存在非键张力，氧化后非键张力解除，故反应较反式快。

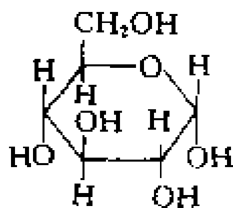


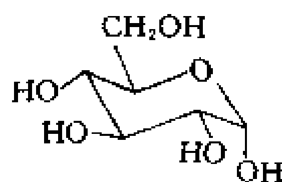
(82) 葡萄糖的 α－和 β－构型 α－ and β－ configuration of glucose

D－(＋)－葡萄糖主要以δ氧环式存在，它是C－5上的羟基与醛基作用生成的环状半缩醛。由于形成氧环式使C－1成为手性碳原子而有两种异构体存在，其间的差别只是苷原子(半缩醛的碳原子)的构型不同，其一称为α－构型，另一种称为β－构型。α－构型是：用Fischer投影式表示时，苷羟基(半缩醛的羟基)与氧环处于同侧；用Haworth式表示时，苷羟基与C－5上的羟甲基处于环的异侧；用构象式表示时，苷羟基处于直立键上。β－构型是：用Fischer投影式表示时，苷羟基与氧环处于异侧；用Haworth式表示时，苷羟基与C－5上的羟甲基处于环的同侧；用构象式表示时，苷羟基处于平伏键上。

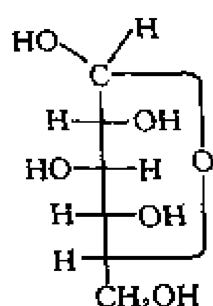
α－构型：

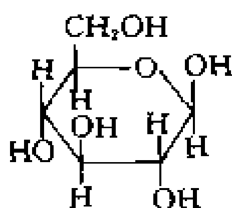


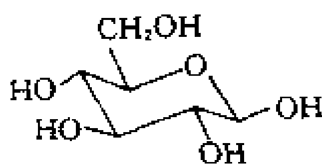




β－构型：

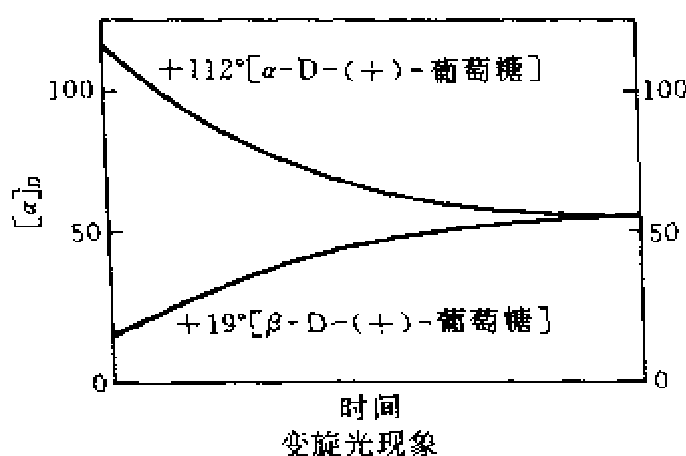




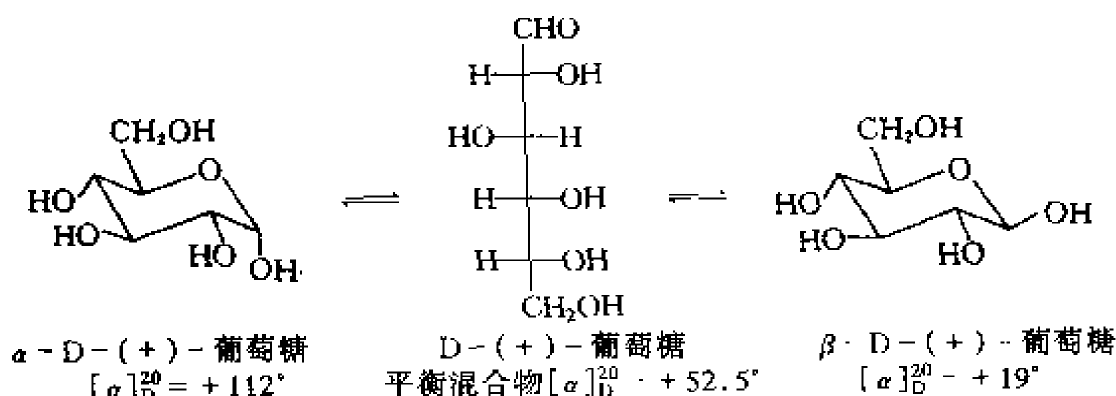


(83) 变旋光现象 mutarotation

新配制的从乙醇水溶液结晶的 α－D－葡萄糖的水溶液，比旋光度为＋112°，新配制的从吡啶溶液中结晶的 β－D－葡萄糖的水溶液，比旋光度为＋19°，这两种水溶液放置一段时间后，其比旋光度都逐渐变成＋52.5°，这是由于 α－或 β－D－葡萄糖通过开链式可以相互转变（见端基异构体词条）最后达到平衡之故。



变旋光现象

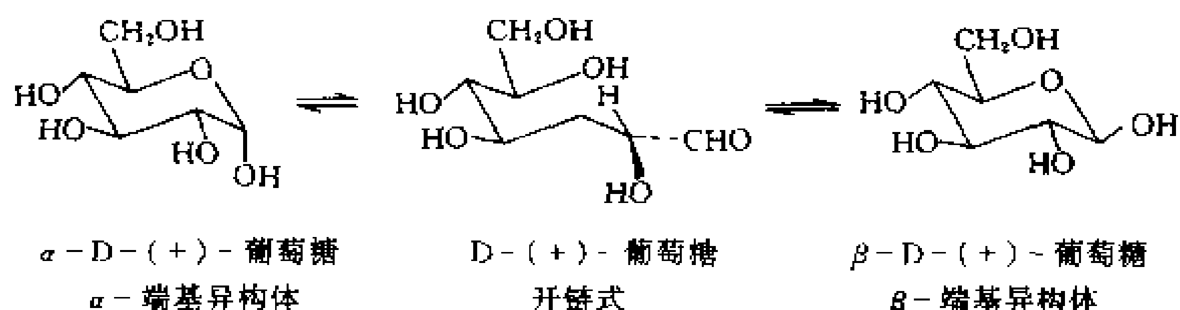


这种新配制的纯的立体异构体溶液，由于差向异构化或某些其它结构变化，引起旋光性自动改变的现象，称为变旋光现象，亦称变旋作用。上述两种来源不同的 D－葡萄糖，其比旋光度都变成＋52.5°的现象，是葡萄糖的变旋光现象。值得注意的是，最终的比旋光度取决于异构体的含量，例如，在比旋光度为

52.5°的 D－葡萄糖水溶液中，α－异构体约占 36%，β－异构体约占 64%（开链式很少），它们不是各占 50%。

(84) 端基异构体 anomer

在碳水化合物中，糖以氧环式存在时，半缩醛碳原子（C－1）构型相反的差向异构体，称为端基异构体，亦称异头物。例如，α－和 β－（＋）－葡萄糖互为端基异构体。在葡萄糖水溶液中，这两种异构体通过开链式构成动态平衡，它们之间的相互转化，称为端基异构化（anomerization），或正位异构化。

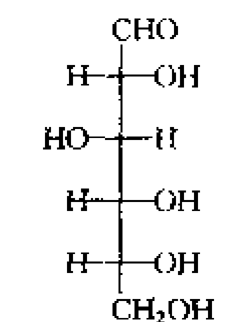


α－D－（＋）－葡萄糖　　D－（＋）－葡萄糖　　β－D－（＋）－葡萄糖

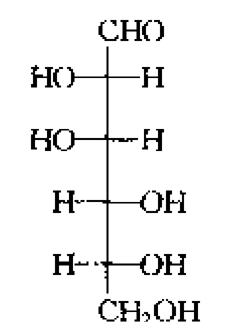
α－端基异构体　　开链式　　β－端基异构体

(85) 差向异构体 epimer

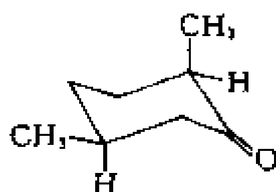
在含两个或两个以上手性碳原子的立体异构体中，只有一个手性碳原子的构型相反，而其它手性碳原子的构型相同者，称为差向异构体。例如，（Ⅰ）和（Ⅱ）是差向异构体；（Ⅲ）和（Ⅳ）是差向异构体。



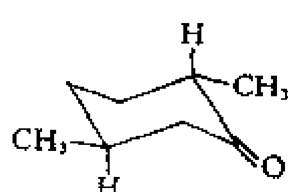
D－葡萄糖（Ⅰ）



D－甘露糖（Ⅱ）



顺－2,5－二甲基环己酮（Ⅲ）

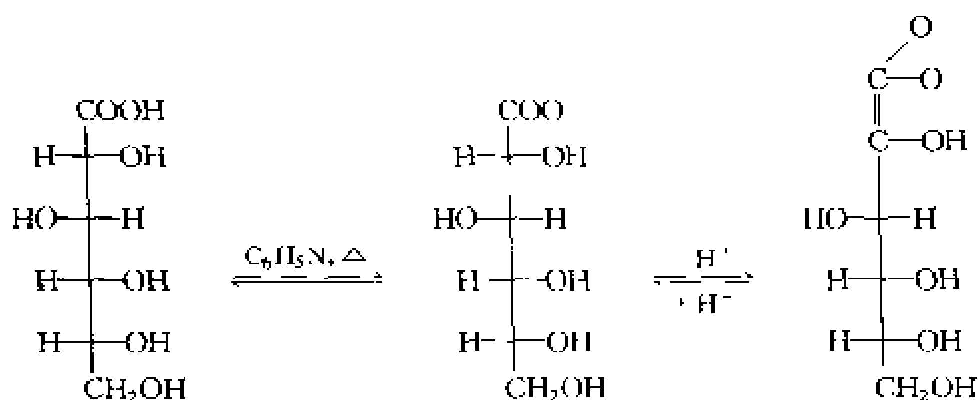


反－2,5－二甲基环己酮（Ⅳ）

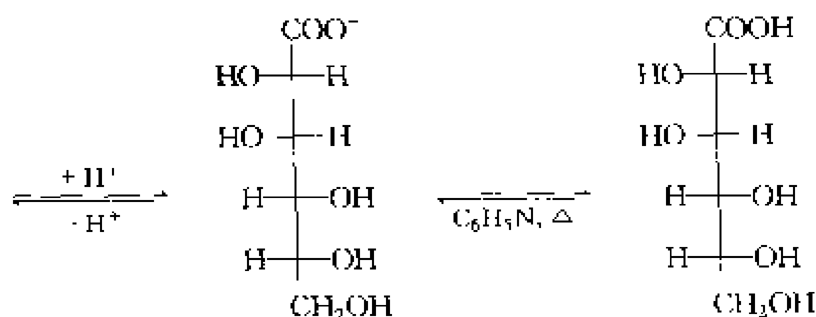
(86) 差向异构化 epimerization

含两个或两个以上手性碳原子的分子，只有一个手性碳原子的构型发生

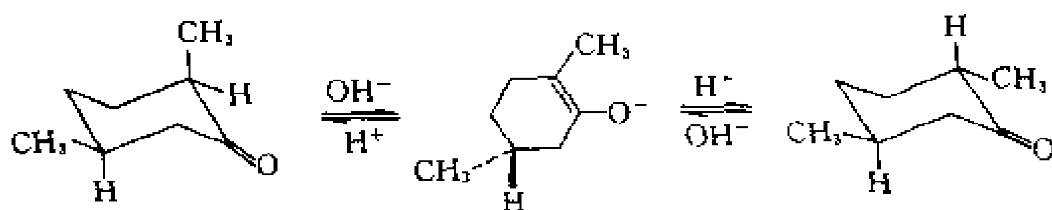
变化的过程,称为差向异构化。例如,在吡啶的存在下,加热 D-葡萄糖酸可以部分转化为 D-甘露糖酸,或者相反。在氢氧化钠存在下,2,5-二甲基环己酮的两个差向异构体之间也可以通过一个手性碳原子相互转变,这些均属于差向异构化。



D-葡萄糖酸



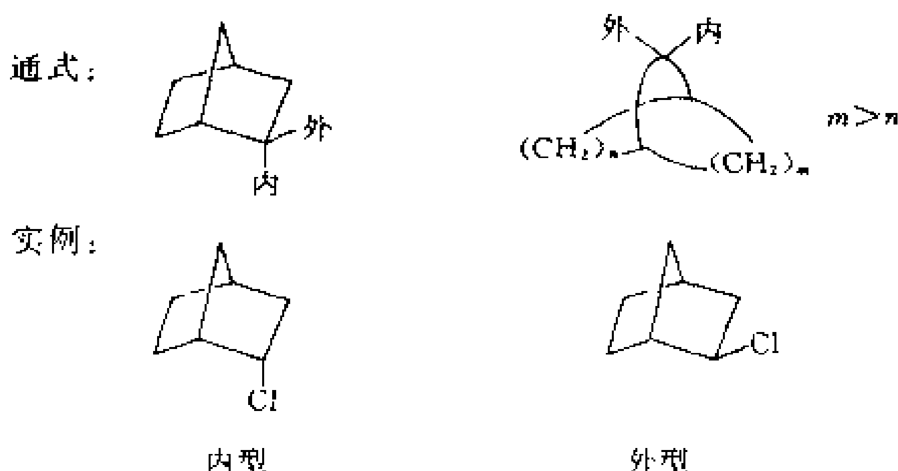
D-甘露糖酸



顺-2,5-二甲基环己酮　　　　反-2,5-二甲基环己酮

(87) 内型和外型 endo configuration and exo configuration

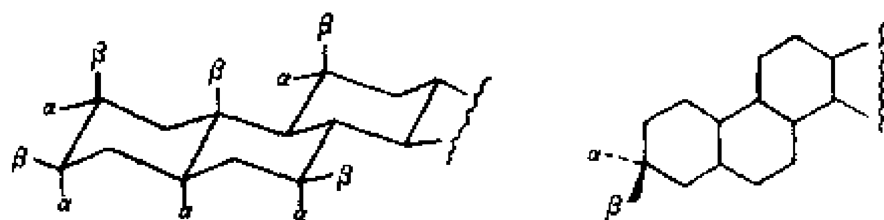
在二环分子中,取代基与分子中最短的桥处于两侧(反式),则该化合物称为具有内向构型,简称内型。内向取代基通常被认为在“里边”。若取代基与最短的桥处于同侧(顺式),则该化合物称为具有外向构型,简称外型。外向取代基通常被认为在“外边”或少“妨碍”的位置。其通式和具体实例如下:



2－氯　二环[2.2.1]庚烷

(88) 甾族化合物的 α－和 β－构型 α－and β－ configuration of steroid

在甾族化合物中，环上取代基的向位不同而有不同的称谓。当分子用透视式表示时，取代基向下者，称为 α－构型；取代基向上者，称为 β－构型。当分子用平面式表示时，取代基向内（纸面后方）者，称为 α－构型；取代基向外（纸面前方）者，称为 β－构型。如下式所示：



（式中的 α 和 β 只标出一部分）

值得注意，此处取代基的 α－和 β－构型的含义与其它化合物中表示取代基位置的 α，β 等的含义不同。在其它类型的化合物中，α，β…是指该取代基与官能团的相对位置。例如，$CH_3CH_2CHClCOOH$ 和 $CH_3CHClCH_2COOH$ 分别称为 α－氯代丁酸和 β－氯代丁酸。

（六）有机化合物的分离和分析

(1) 蒸馏 distillation

蒸馏是分离和提纯液态有机化合物最常用的一种方法。纯的液态物质在大气压下有一定的沸点，不纯的液态物质沸点不恒定，因此可用蒸馏的方法测定物质的沸点和定性地检验物质的纯度。蒸馏分为普通蒸馏、减压蒸馏和水蒸气蒸馏。在常压下进行的蒸馏叫做普通蒸馏。普通蒸馏装置主要包括蒸馏

烧瓶、冷凝器和接收器三部分。其方法是：将需要分离和提纯的液态物质放在蒸馏烧瓶中，加入2～3粒沸石，加热使之沸腾，产生的蒸气通过冷凝器冷却为液体后被接收器收集。这就是蒸馏的全过程。从这个过程可以看出，用于分离和提纯的多组分的液态物质，只有当组分间的蒸气压之比（或相对挥发度）大于1时，才可能利用蒸馏方法来分离或提纯。

注：二元或三元共沸混合物也有一定的沸点。因此具有一定沸点的物质不一定是纯物质。

(2) 分馏 rectification

液体混合物中的各组分，其沸点相差较大（一般在30℃以上），可用普通蒸馏方法将其分离。若沸点相差较小，用普通蒸馏方法很难达到好的分离结果，这时必须采用分馏。分馏也叫精馏。是分离和提纯沸点较高的液体混合物的一种方法。在普通蒸馏装置中，在蒸馏烧瓶上安装一个分馏柱即可组成分馏装置。加热使液体沸腾，蒸气顺着分馏柱上升，在上升的蒸气中沸点高的组分容易被冷凝下来，而沸点低的组分继续上升，并从支管进入冷凝器。在分馏柱中，冷凝下来的液体与上升的蒸气相接触，进行热量交换，使冷凝下来的液体中沸点较低的组分又汽化成蒸气而上升，而上升蒸气中沸点较高的组分由于将热量给了下降的冷凝液，而冷凝成液体下降。下降的冷凝液与上升的新蒸气如此连续反复的接触并进行热量交换，即可达到分离的目的。首先从冷凝器接收到的是沸点低的液体，后接收到沸点高的液体，这也就是分馏的全过程。

(3) 水蒸气蒸馏 steam distillation

水蒸气蒸馏也是分离和提纯有机化合物的一种方法。当混合物中含有大量的不挥发的固体或含有焦油状物质时，或在混合物中某种组分沸点很高，在进行普通蒸馏时会发生分解，对如上这些混合物在利用普通蒸馏、萃取、过滤等方法难于进行分离的情况下，常采用水蒸气蒸馏的方法来进行分离。在进行水蒸气蒸馏时被蒸馏物质必须是不溶或难溶于水，并具有一定挥发性（在近100℃时，其蒸气压在1.3kPa以上）。

水蒸气蒸馏的原理是：两种互不相溶的液体混合物其蒸气压等于两种液体单独存在时的蒸气压之和。当此混合物的蒸气压等于大气压时，混合物就开始沸腾，被蒸馏出来。因此互不相溶液体混合物的沸点比每个组分单独存在时的沸点低。利用水蒸气蒸馏，可以将不溶或难溶于水的有机物在比自身沸点低的温度（低于100℃）下蒸馏出来。

当水蒸气通入被蒸馏物中，被蒸馏物中的某一个组分和水蒸气一起蒸馏出来，其质量和水的质量之比等于两者分压和它们的相对分子质量的乘积之

比。即

$$\frac{m_{物}}{m_{水}}=\frac{p_{物}\times M_{物}}{p_{水}\times 18}$$

从上式可算出馏出物中有机物和水的质量之比。

(4) **减压蒸馏** vacuum distillation

减压蒸馏又叫真空蒸馏。它是用来分离和提纯那些在常压蒸馏下容易分解的有机化合物。特别是高沸点的有机化合物。一般的有机化合物，当压力降低到2.7kPa时，其沸点比常压下的沸点降低约100～120°C。因此，常压蒸馏中容易发生分解的有机化合物，在减压蒸馏时，可在较低的温度下蒸出，而不发生分解。

(5) **重结晶** recrystallization

重结晶是提纯固体有机化合物的一个重要方法。从有机反应中得到的固体产物，常含有少量杂质。除去这些杂质最好的、最有效的方法，就是选择合适的溶剂，使被提纯的有机化合物在高温时溶解，其杂质或溶解或不溶，乘热过滤除去不溶杂质，将滤液冷却，提纯物结晶析出，而可溶性杂质仍留在溶液中。过滤，洗涤晶体，除去吸附在晶体表面上的杂质，以得到纯的有机化合物。如果被提纯的固体有机化合物有颜色，可加入活性炭煮沸脱色，再过滤除去活性炭。

(6) **过滤** filtration

将液体和固体的混合物分离开最常用的方法就是过滤。过滤一般分为普通过滤、减压过滤和加热过滤。

普通过滤常用60°角的圆锥形玻璃漏斗，将滤纸叠成圆锥形放入玻璃漏斗内，润湿后，进行过滤。减压过滤是用布氏漏斗，通过橡皮塞装在玻璃的吸滤瓶上；吸滤瓶支管与抽气装置相连；滤纸剪成比布氏漏斗内径略小的圆片，以盖住所有的小孔；润湿滤纸使其紧贴在漏斗上，抽气，进行过滤。加热过滤是将圆锥形的玻璃漏斗放入铜制的、可以加热的保温漏斗中(在保温漏斗的支管处加热)，滤纸叠成折叠式，进行过滤。

(7) **升华** sublimation

具有较高蒸气压的固体物质，受热不经过熔融状态直接变成气体，气体遇冷，又直接变成固体，这种过程叫做升华。升华是用来提纯具有较高蒸气压的固体物质(如萘和樟脑等)的一种方法，得到的产品纯度高，但损失大。

实验室升华少量物质的方法是：把要提纯的固体物质烘干研细后，放入蒸发皿中，用一张圆形穿有许多小孔的滤纸固定在锥形的玻璃漏斗上，把漏斗倒

盖在蒸发皿上，漏斗基部塞一小团棉花，把蒸发皿放在沙浴上加热，随着温度的升高，固体物质汽化，蒸气通过滤纸小孔在漏斗内壁冷凝为晶体。收集这些晶体即得到高纯度的产品。

(8) 熔点测定 melting point determination

一种物质的固态与它的熔化态平衡时的温度即是该物质的熔点。纯物质具有确定的熔点(测定时熔化范围约在0.5℃以内)。所谓熔化范围是指固体从开始熔化到完全熔化为液体的温度范围。不纯的物质不但熔化范围大，且熔点降低。

有机化合物的熔点通常用毛细管法测定。取一支合适的温度计，通过橡皮塞插入到Thiele熔点测定管中。取一根外径为1～1.2mm、长约40～50mm的毛细管，一端封闭，内装有2～3mm高的干燥粉末状试料，通过橡皮圈粘附在温度计上。Thiele熔点测定管中装有导热液(常用的有硫酸、甘油、液体石蜡等)。用煤气灯慢慢加热，观察试料初熔和全熔为液体时的温度变化范围，即物质的熔点。

(9) 沸点测定 boiling point determination

液体受热变为蒸气，当液体的蒸气压和外界大气压相等时的温度即为该液体的沸点。液体的沸点可用蒸馏方法测定。对少量液体(少到只有几滴)可用微量法来测定。

沸点的微量测定法：选一支内径约为3mm、长约6～8cm的细管，将其一端封闭，作为外管，管内装有高度为6～8mm的试料。另选一支内径为1mm、长约9cm的毛细管，在毛细管4～5mm处封闭，作为内管。将内管插入到外管中，用橡皮圈固定在温度计上，把外管和温度计放入熔点测定管中，用热浴慢慢加热。当内管中有一串小气泡逸出时，停止加热。当液体开始不冒气泡和气泡将要缩入内管中时的温度即为该液体的沸点。

(10) 相对密度 relative density

单位体积内所含物质的质量称为该物质的密度。相对密度常以符号d_4^{20}表示。d_4^{20}的含义是20℃时物质的质量与4℃时同体积水的质量之比。因为水在4℃时的密度为1.00000g/cm^3，所以若用g/cm^{3}为单位时d_4^{20}即表示该物质的相对密度。

物质的相对密度是液体化合物的一个重要常数。它与物质的纯度、构成以及测定时的温度有很大关系。

(11) 折光率 refractive index

折光率又称折射率。当光线从一种介质进入另一种介质时，光的传播方向会发生改变。根据光折射定率：

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}=\frac{v_1}{v_2}=n$$

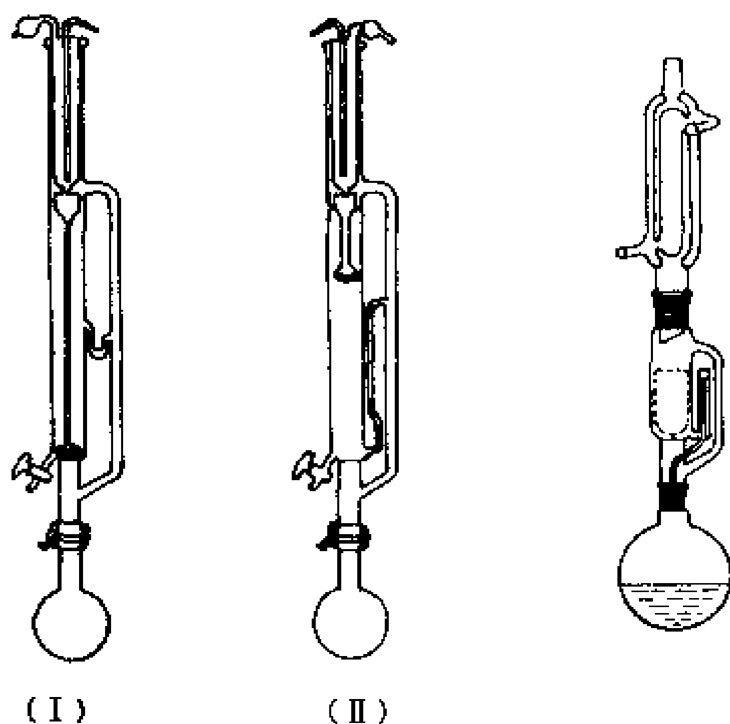
光线在介质 1 中的速度 v_1 和光线在介质 2 中的速度 v_2 之比即为介质 2 的折光率(相对于介质 1)。通常把介质 1 选定为空气，即在空气中测得的折光率作为该介质的折光率。

物质的折光率与测试温度和光的波长有很大关系，常用符号 n_λ^t 表示。例如 n_D^{20} 是指在 20°C 时以钠光的 D 线(波长 589.3nm)测定的折光率。对于一个化合物，当 λ、t 固定时，它的折光率是个常数。

折光率是有机化合物的一个重要常数，它是液体化合物纯度的标志，可用于定性鉴定。常用 Abbe 折光仪测定物质的折光率。

(12) 萃取 extraction

把某种物质从一相转移到另一相的过程叫做萃取(或提取)。萃取分为从液体中萃取和从固体中萃取两种。



(Ⅰ)　(Ⅱ)

渗滤器　**索氏提取器**

(Ⅰ) 轻提取剂提取器

(Ⅱ) 重提取剂提取器

从液体中萃取是利用物质在两种不互溶的溶剂中溶解度或分配比的不同来实现的。最简单的萃取方法是用分液漏斗进行萃取：将含有被萃取物的液体放入分液漏斗中，加入合适的萃取剂(溶剂)，摇晃，静置分层，将含有萃取物的液层分出，从中分离出萃取物。也可采用渗滤器进行连续萃取。进行连续

萃取时，其装置根据所用溶剂的相对密度大于或小于被萃取液体的相对密度而分为轻提取剂提取器和重提取剂提取器两种。在任何一种情况下，都是将在烧瓶中的溶剂加热汽化，经冷凝器冷凝成液体，流入萃取液中进行萃取。得到的萃取液经溢流返回到烧瓶中，其溶剂再汽化、冷凝、萃取，如此循环进行，即可提出大部分的物质。

从固体中萃取，最简单的方法是将固体研细后放入容器内，加入合适溶剂，振荡，过滤，将萃取液和残留的固体分开，从萃取液中可得到萃取物。也可采用索氏提取器进行连续萃取。把固体样品放入纸袋中，装入提取器，加热烧瓶，使溶剂汽化进入冷凝器冷凝成液体，流入提取器进行萃取。利用溶剂的回流和虹吸作用，使固体中的可溶物质富集到烧瓶中，从中提出要萃取的物质。

(13) **再沉淀** reprecipitation

再沉淀也是分离固体混合物的一种方法。首先选用一种溶剂或混合溶剂，将固体混合物溶解，然后加入另外一种溶剂使所需要的组分沉淀出来，通过过滤使之与其它组分分离。这种方法常用于高聚物与其它组分的分离。

(14) **柱上色谱** column chromatography

柱上色谱又叫柱上层析，即在柱状的管子内进行层析分离。管子可以用玻璃、石英或金属制成。其方法是：根据吸附层析或分配层析或离子交换层析的原理，选择适当的固定相(吸附剂)装入柱内(吸附层析所采用的固定相多为氧化铝、硅胶、聚酰胺、活性炭等)，然后再选用适当的溶剂作为流动相(又叫洗脱剂)。被分离的样品用少量溶剂溶解后倒入柱内，然后用流动相(洗脱剂)进行分离洗脱，样品随流动相在柱内移动，从而达到分离的目的。样品的移动可由上而下，也可由下而上。

(15) **纸上色谱** paper chromatography

纸上色谱又叫纸上层析，是分配层析的一种形式。纸上层析是用滤纸做载体，滤纸和吸附的水做固定相，选择适当的溶剂做流动相(又叫展开剂)。样品用溶剂溶解，点于滤纸条边沿 2cm 的地方，待溶剂干后，放入装有展开剂的密闭层析缸中展开。样品在流动相与固定相之间进行连续抽提，因试样中的各组分在两相中的分配系数不同，而达到分离的目的。纸上层析的方式可以是上行法、下行法和径向法。

(16) **薄层色谱** thin layer chromatography

薄层色谱是一种快速的分离方法。按分离原理，可分为吸附色谱和分配色谱两种。薄层色谱是把吸附剂或载体涂在玻璃板或塑料薄板上以成为一个薄层，把样品点于薄层上。选择适当溶剂做展开剂。将点好样品的薄层板放入盛有溶剂(展开剂)的色谱槽内，溶剂借毛细管作用展开至另一端。带有颜

色的样品会在薄层上显现出小圆斑点，以达到分离或鉴定的目的。薄层色谱可以用于定量测定、提纯少量样品以及控制反应终点。

(17) R_f 值 R_f value

在纸上色谱或薄层色谱展开后，每个组分斑点在纸上或薄层上的位置一般用 R_f 值来表示。R_f 又叫比移值。它的定义如下：

$$R_f = \frac{\text{原点至层析斑点中心的距离}}{\text{原点至溶剂前沿的距离}}$$

对于一个有机化合物，在一定的固定相、一定的展开温度和一定的展开剂下，其 R_f 值是一个常数。因此 R_f 值可以看成是一个有机化合物的特征值，可以作为鉴定有机化合物的一个依据。影响 R_f 值的因素很多，如纸的质量、吸附剂的活性、展开温度、展开剂、试样量的多少等都会影响到 R_f 值的重现性，必须严格控制。

(18) 气相色谱法 gas chromatography

气相色谱法是以气体作为流动相的色谱方法。这种色谱分离、定性、定量的过程是由气相色谱仪来完成的。气相色谱仪由载气系统、进样系统、色谱柱、检测器、记录仪或数据处理系统组成。试样从进样口注入，通过色谱柱的分离，再经过检测器的检测，最后由记录仪或数据处理系统来记录，即可得到代表样品中各组分的峰形色谱图。峰的面积大小是定量的依据。峰的保留时间可用于定性。

现今的气相色谱仪对分离复杂的混合物具有效力高、分离速度快、灵敏度高等优点。在多组分的分离定量方面是一个非常好的工具。

(19) 高效液相色谱 high performance liquid chromatography

是以液体为流动相的色谱法，采用的是高压输送（可高达 80MPa）流动相。由于采用先进的泵、检测器、数据处理系统和新型的固定相，因此具有分离效率高、速度快的特点，故叫做高效或高速液相色谱法。

高效液相色谱仪主要由高压泵（恒压泵或恒流泵）、色谱柱、检测器（紫外吸收检测器、示差折光检测器、荧光检测器、微吸附热检测器等）及数据处理系统组成。

高效液相色谱法只要求样品能制成溶液。它适用于挥发性低、热稳定性差的样品的分离、定量。例如氨基酸、蛋白质、核酸、生物碱、甾体、维生素、抗菌素、天然药物、难挥发的合成药物，以及无机盐等都可用高效液相色谱法进行分离和测定。

(20) 液－液分配色谱 liquid－liquid partition chromatography

液－液分配色谱是根据物质在两个不相溶的溶剂中的溶解度不同，即分

配系数不同，来实现分离的。液－液分配色谱的固定相由载体和固定液组成。载体为薄壳型微球或多孔型微球。固定液常用的有 β,β'－氧二丙腈、聚乙二醇、聚酰胺、氰乙基甲硅烷和角鲨烷等。将固定液涂渍到载体上即得到固定相。由于固定相的涂渍量较少，涂渍不易均匀，所以在流动相的作用下，常发生固定液的流失，使分离后的组分受到污染。为了克服这一缺点，提出了另一类固定相——键合固定相，它可根据需要制成不同性质的固定相。这类固定相既可用于正相色谱法，也可用于反相色谱法（即用极性流动相洗脱非极性样品），使分配色谱的性能更完善，应用更广。

(21) 液－固吸附色谱 liquid－solid adsorption chromatography

以多孔固体吸附剂为固定相，以液体为流动相的吸附色谱叫液－固吸附色谱。利用被分离的各组分在吸附剂（固定相）和洗脱剂（流动相）之间的吸附和溶解（解吸）能力的差异而达到分离的目的。被分离各组分分子与吸附剂表面相互作用而被吸附剂吸附。当洗脱剂（流动相）连续通过吸附剂表面时，由于洗脱剂与组分分子间的作用，使组分分子被洗脱剂溶解下来。在一定温度下，吸附和溶解达到平衡。但洗脱剂不断地移动，吸附和溶解过程反复不断发生，并不断建立新的平衡，组分分子也随洗脱剂不断地移动。各组分的极性不同，由此达到分离的目的。

(22) 离子交换色谱 ion exchange chromatography

离子交换色谱是以阳离子交换树脂或阴离子交换树脂为固定相，在水溶液中与样品溶液中的离子进行交换，来分离离子型的化合物。例如聚苯乙烯磺酸型强酸性的阳离子交换树脂，其磺酸基上氢离子与样品溶液中的阳离子进行交换，即溶液中阳离子被固定相上连续进行可逆的交换吸附和解吸。利用各种离子对交换剂的亲和力不同，移动速度不同，而达到分离的目的。离子交换树脂的交联度（即离子交换树脂中交联剂的含量）和交换容量（即离子交换树脂中可交换的基团数目）对样品的分离影响很大。交联度大，形成的网状结构紧密，网眼小，对外界离子进入树脂内部位有阻碍作用，体积大的离子不能进入树脂内部进行交换。例如，相对分子质量较大的多肽一般选用交联度为2%～4%的树脂为宜。交换容量大，意味着可进行交换的基团多，交换能力大，有利于分离。

离子交换树脂通过再生可反复使用。离子交换色谱可用于氨基酸、多肽、蛋白质等的分析。

(23) 凝胶渗透色谱 gel permeation chromatography

利用具有一定孔径大小的凝胶做固定相，根据被分离的物质分子体积的大小进行分离的方法叫做凝胶渗透色谱法。凝胶的孔径不同，分离的能力不

同。分子体积大于凝胶孔径的被排斥在凝胶之外，小于凝胶孔径的能渗入凝胶微孔之内。分子体积在上述两者之间的，则选择性地或部分地渗入凝胶。随着洗脱剂的移动，化合物即按分子量的大小流出，由此可以得到样品的分子量分布。这种方法非常适用于测定高聚物的分子量分布。在实际分析中，要得到满意的分析结果，需要选择适当的凝胶。

凝胶色谱的固定相分为三种。第一种叫刚性凝胶，是由硅质材料制成的多孔微球，骨架坚硬，强度高，没有溶胀性，可用水或非水溶剂做流动相。第二种叫半刚性凝胶，如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯，这种凝胶有一定的溶胀性，多以有机溶剂做流动相，一般在近于7MPa条件下操作。第三种叫非刚性凝胶，也是由某些高聚物制成，如琼脂糖凝胶、葡萄糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶等，这类凝胶孔隙度大，溶胀性也比较大，不能用于高压，可在小于0.35 MPa条件下操作，一般多用于常压下以水做流动相的分离与分析。

(24) 闪点 flash point

可燃性液体的蒸气与火接触发生闪火的最低温度叫闪点。它是可燃性液体的一个性能指标，表示可燃性液体发生火灾和爆炸可能性的大小，与液体的储存、运输和使用的安全有密切关系。

测定闪点的标准方法是采用规定的开口杯或闭口闪点测定器来测定。一般说来，高闪点液体采用开口杯闪点测定器，低闪点液体采用闭口闪点测定器。闪点的温度比该物质的着火点低。

(25) 燃点 inflammation point

燃点又叫着火点，是指液体的蒸气与空气的混合物跟火接触发生火焰并继续燃烧(不少于5s)时的温度。测定的标准方法是在规定的闪点测定器中测定。可在测定闪点之后继续测定燃点，燃点比闪点高一些。燃点同样是可燃性液体的一个性能指标。

(26) 爆炸极限 explosive limits

爆炸极限是指可燃气体或蒸气与空气的混合物能发生爆炸的限度范围，即是浓度的上限和下限。浓度高于上限和低于下限的都不会发生爆炸。爆炸极限也是可燃物质的一个性能指标，是在生产、储存、运输和使用可燃物质时必须注意以保安全的一个重要指标。

(27) 粘度 viscosity

粘度是指流体(液体或气体)阻碍相对流动的一种阻力。它是因分子间相互作用力而产生的。当两个不同流层以不同速度流动时，由于这种阻力作用，使快速流动的流层减慢，而慢速流动的流层加速。若流层接触面积为A，流层间距离为 dx，两流层速度差为 dv，则 dv/dx 为流速梯度。那么，维持一定

流速所需要的力为

$$F \propto A \frac{dv}{dx} \qquad \frac{F}{A} \propto \frac{dv}{dx}$$

$$\therefore \qquad \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}$$

η 为粘度，它表示当 $A=1$，$dx=1$ 时，维持单位速度差所需要的力，单位为 Pa·s。

(28) 分子筛 molecular sieve

分子筛是一种水合的硅铝酸盐晶体，分子式为 $Me_{X/N}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot MH_2O$（式中 X 表示 Al 的数目，N 为金属离子 Me 的价数，M 为水合的水分子数），其结构为中空的、有高度规则性的笼状结构。通向笼状多面体，有各种大小均一的孔道，构成四通八达的微晶体。因此分子筛具有高度选择的吸附性能。分子筛是由沸石等加工而成。其孔径大小可在制作时调节。分子筛的种类很多，目前应用最广的是 A 型、X 型和 Y 型。例如，4A 型是微孔直径大约为 0.45nm 的硅铝酸钠，能吸附水、甲醇、乙醇等。

分子筛广泛用于气体和液体的干燥、脱水、净化、异构体的分离以及用作催化剂等。用后的分子筛可以再生。

(29) 相对分子质量测定法 measuring method of relative molecular mass

测定相对分子质量的方法比较多，可以归结为如下几种：①化学分析法，是通过测定化合物的官能团来测定相对分子质量，这个方法需知道化合物官能团的数目；②经典的方法是沸点升高法、熔点降低法；③蒸气压、渗透压法；④质谱法，这是当今测定相对分子质量中简便和准确的方法，利用高分辨质谱仪可以测准到小数点后四位或更精确；⑤对于高分子化合物，可采用粘度法、光散射法、超离心沉降法、渗透压法和凝胶色谱法来测定其相对分子质量。

(30) 共沸混合物 azeotropic mixture

在一定压力下，以温度 T（纵坐标）与某混合物成分（横坐标）做图，若图中出现最高温度点或最低温度点，这种混合物就叫共沸混合物（混合物组分在液相部分互溶）或恒沸混合物（混合物组分在液相完全互溶）。出现最高温度点的混合物叫做共沸（或恒沸）混合物。例如，氯化氢的沸点是 -85°C，水的沸点是 100°C，而氯化氢和水组成的共沸混合物的沸点为 108.5°C，所以它是最高共沸混合物。这时氯化氢的含量为 20.24%（质量）。出现最低温度点的混合物叫最低共沸（或恒沸）混合物。例如，水的沸点为 100°C，乙醇的沸点为 78.3°C，而乙醇和水组成的共沸混合物的沸点为 78.15°C。所以它是最低共

沸混合物。这时其组成为水 5%，乙醇 95%。

(31) 半透膜 semipermeable membrane

对不同分子质点的通过具有选择性的薄膜叫半透膜。例如动、植物的细胞壁，动物的膀胱膜，羊皮纸以及人工合成的一些无机、有机多孔性半透膜如硝酸纤维、醋酸纤维等。这些半透膜主要用于溶胶的净化、测定溶液的渗透压等。

(32) 渗透 osmosize

用半透膜将溶剂和溶液或稀溶液和浓溶液隔开时，溶剂会通过半透膜向溶液中扩散或稀溶液中的溶剂通过半透膜向浓溶液中扩散，这种现象叫做渗透。渗透现象在自然界普遍存在，例如，动物吃的养分从血液中输入到细胞组织，土壤中的水分以及溶解的盐进入植物的根中等。

(33) 渗透压 osmotic pressure

因为溶液中溶剂的化学势低于纯溶剂的化学势，如果有一种只让溶剂分子通过、而溶质分子不能通过的半透膜将溶剂和溶液隔开，溶剂的分子就会通过半透膜进入溶液中。若需要阻止溶剂分子进入溶液，就应在溶液一边的上面施以一定的压力，以增大蒸气压，随蒸气压增大，化学势增大。当外压力增大到某一定值时，半透膜两边溶剂的化学势相等，渗透达到平衡，溶剂不会再通过半透膜进入溶液。此时，在溶剂和溶液上的外压差就是该种溶液的渗透压。

(34) 反渗透 reverse osmosis

当用半透膜将溶剂与溶液隔开时，由于纯溶剂的化学势比溶液中溶剂的化学势高，因而溶剂会通过半透膜进入溶液。当在溶液的上面施加超过渗透压的压力时，溶液中的溶剂就会通过半透膜而进入纯溶剂中，这种现象叫做反渗透。这种原理可用于海水脱盐或一些混合物的分离。

(35) 吸附 adsorption

气体分子进入固体(或液体)并均匀地分布在固体(或液体)内部，这一过程叫做吸附。根据被吸附物与固体(或液体)间作用力不同，吸附分为物理吸附和化学吸附两种。

(36) 物理吸附 physical adsorption

物理吸附是指被吸附的分子在固体表面比在气相或溶液中的浓度大，这是由于被吸附的分子与固体表面间的 van der Waals 力的作用而使被吸附的分子在固体表面浓缩，此种现象叫做物理吸附。物理吸附的特点是：①物理吸附是由分子间力引起的，无选择性；②物理吸附是多层吸附，即吸附了一层后，还能再吸附一层；③物理吸附过程是放热过程，吸附热等于凝聚热，吸附热比较

小，一般在 10～20kJ·mol⁻¹；④物理吸附是可逆过程，需要的活化能很小或不需要，吸附速度快，容易达到平衡。

(37) 化学吸附 chemical adsorption

被吸附的分子与固体表面形成离子键或共价键时，这种吸附叫做化学吸附。化学吸附的特点是：①化学吸附是有选择性的，是单分子层吸附；②化学吸附多数是不可逆的，难解吸的；③化学吸附较慢，需要一定的活化能，其吸附热的数值一般大于 $42kJ \cdot mol^{-1}$，低温时较难达到平衡。

(38) 电泳 electrophoresis

在外加电场下，带电的胶体粒子随自身所带电荷的正负，在分散介质中做定向的移动，即移向阴极或阳极，此现象被称为电泳。电泳主要用于生物胶体的分离。这是根据生物胶体中各组分的电泳速度的不同而达到分离的。它已在某些临床诊断中采用，在工业上有时也用于提纯物质。

(39) 乳浊液 emulsion

一种液体成液滴状分散在另一种不相混溶的液体中形成的多相分散体系叫做乳浊液。在乳浊液中，液滴称为分散相(又叫内相或不连续相)，另一种是连续成片的称为分散介质(又叫外相或连续相)。通常所见的乳浊液，一相是水或水溶液，称为水相；另一相是与水不相溶的有机物，称为油相。因而乳浊液有两类：水包油型的，以 O/W 表示(即内相为油、外相为水)和油包水型的，以 W/O 表示(即内相为水、外相为油)。实验表明：两种纯的互不相溶的液体形成的乳浊液是不稳定的，一般需要加入乳化剂(以降低分散相的界面张力)以促使乳浊液的形成和稳定。

(40) 界面张力 surface tension

作用在液体表面单位长度上的力，它正好抵消相反方向使面积增加的外拉力，叫做界面张力。在液体内部任一个分子周围的吸引力是平衡的，而在液体表面的分子在对外一边没有吸引力，在对内一边受内部分子的吸引，分子向内挤形成液体的最小面积。要增加液体表面面积，就要增加液体表面的分子数目。这就要求那些分子的能量一定要大于内部分子的能量，即表面分子的能量大于内部分子的能量，由此产生分子的界面张力。界面张力的单位是 $N \cdot m^{-1}$(牛[顿]每米)。

(41) 胶体 colloid

胶体是物质以一定分散程度而存在的一种状态。即将一物质分成许多小粒子，然后分散在一种介质中即可得到一种分散体系。在这种分散体系中，粒子叫分散质(或分散相)，介质叫分散剂(或分散介质)。当分散质的直径在 $0.1\mu m \sim 1nm$ 之间，这个体系就叫胶体。胶体按分散质和分散剂聚态的不同可

分为许多种。如分散质是固体或液体而分散剂是气体，这个体系叫气溶胶，如雾是小水滴分散在空气中的气溶胶。分散剂是液体叫溶胶(或液胶)，如 $FeCl_3$ 溶液加到沸腾的蒸馏水中，除去 HCl 后，就可得到稳定的溶胶。溶胶发生凝聚作用叫做凝胶。

(42) 液晶 liquid crystal

在一定温度范围内，呈现介于固相和液相之间的中间相的有机化合物，该中间相具有液体和固体的双重特性，这种物质叫做液晶。液晶呈现的颜色或透明程度可随外界条件如温度、电场、磁场或吸附气体等的变化而变化。液晶可用于气相色谱的固定液，用于显示、电视、检查癌症等。

(43) 非极性键 non - polar bond

两个相同原子通过共用电子对而形成分子，在这类分子中，由于原子对电子对的吸引力相同，分子中的电子云分布是均匀的，分子中正电荷重心和负电荷重心重合，这类分子叫做非极性分子。分子中的共价键，叫做非极性键，例如 H_2，Cl_2 等分子中的共价键。

若两个不相同原子通过共用电子对而形成分子，由于这两个原子对共用电子对的吸引力不同，分子中的电子云分布是非均匀的，分子中正电荷重心和负电荷重心不重合，这类分子叫做极性分子。这种分子中的共价键叫做极性键，例如 HCl，H_2O 等分子中的共价键。

(44) 偶极矩 dipole moment

在分子中由于带正电荷的原子核和带负电荷的电子的电荷数量相等，因而分子是电中性的。但是，由于组成分子的原子的电负性不同，分子的正电荷重心和负电荷重心不一定重合，便产生一个偶极矩。偶极矩定义为：负电荷量或正电荷量 q 与两电荷重心间距离 d 的乘积。偶极矩常用 μ 表示，即 $\mu = qd$。

由于分子中原子间距离的数量级为 10^{-8}cm，电子电荷数量级为 10^{-8}esu(静电单位)，因而偶极矩的单位为 10^{-18}esu·cm，这种偶极矩单位称为 Debye，用 D 表示。例如，水的偶极距为 1.85D。

注：按 SI 单位制，偶极矩的单位为 C·m(库仑·米)，1 D = 10^{-18} esu. cm = 3.335×10^{-30}C·m。

(45) van der Waals 力

分子与分子间的作用力叫做 van der Waals 力。它是决定物质的沸点、熔点、汽化热、熔化热等的主要因素。van der Waals 力包括静电力、诱导力和色散力。

静电力：存在于极性分子之间。在极性分子中存在永久偶极矩，由于偶极矩间的静电相互作用，使极性分子间存在静电吸引力。显然，分子的偶极矩越

大，分子间的静电力也越大。分子间的静电相互作用使分子发生定向排列，使化合物的沸点、熔点升高。

诱导力：存在于极性分子和非极性分子之间。极性分子的永久偶极矩使相邻的非极性分子发生诱导极化形成瞬时诱导偶极，产生瞬时诱导偶极矩。这两类偶极矩相互吸引，这种吸引力叫诱导力。显然，极性分子永久偶极矩越大，非极性分子的极化度越大，这种诱导作用也越大，因而诱导力也越大。

色散力：对于非极性分子，分子间也存在吸引力。这是由于分子中电子不断运动和原子核的不断振动，使分子中的正电荷重心和负电荷 重心发生瞬间的相对位移，形成瞬时偶极矩。这种偶极矩的相互作用，使非极性分子间也存在一种吸引力，这种力叫色散力。

(46) 极化度 polarizability

在电场中，非极性分子受到电场作用，分子中重合在一起的正负电荷重心移向相反的方向，产生瞬时诱导偶极矩。显然，产生的瞬时诱导偶极矩(μ)的大小与外加的电场强度 E 成正比。

$$\mu = \alpha E$$

其比例常数即为该分子的极化度，也叫极化率。

分子的极化度决定于分子的结构，它表明分子中电子移动的难易程度。它直接关系到分子的物理性质和化学反应活性。

(47) 紫外与可见吸收光谱 ultrariolet and visible absorption spectra

分子中的电子吸收了处在紫外或可见光区内的光而发生跃迁，这时获得的吸收光谱称为紫外或可见吸收光谱。

通常将波长为 200～400nm 的光波区定为紫外光区，400～800nm 者定为可见光区。因此，可以说分子中的电子吸收了波长为 200～400nm 的光而产生的吸收光谱是紫外吸收光谱，吸收了波长为 400～800nm 的光产生的吸收光谱是可见吸收光谱。

(48) Lambert - Beer 定律

Lambert - Beer 定律是物质对单色光吸收的定量定律。它是由 Lambert 定律和 Beer 定律合并而成。Lambert 定律是表示吸收光与液层厚度的关系，Beer定律是表示吸收光与溶液浓度的关系。

当强度为 I_0 的一束单色光通过浓度为 c、液层厚度为 l 的均匀透明溶液时，一部分光线被吸收，如透射光的强度为 I，则有如下关系：

$$T = \frac{I}{I_0} \quad ①$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = kcl \qquad ②$$

式中 T 为溶液透光度或透过率(以百分数表示);A 为吸光度;k 为溶液的吸光系数。如果 c 的单位用 $mol \cdot L^{-1}$,l 的单位用 cm 时,则相应的吸光系数称为摩尔吸光系数,用 ε 表示。在一定的波长下,化合物的摩尔吸光系数是一个常数。

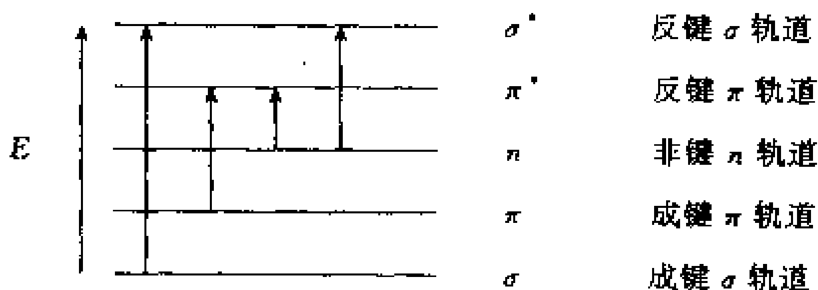
②式即是 Lambert－Beer 定律的表达式。其含义是:波长一定时,物质的吸光度与它的溶液浓度和液层厚度的乘积成正比。

Lambert－Beer 定律适用于可见光、紫外光和红外光,适用于溶液、气体和均质固体。

(49) 电子能级跃迁 transition of electronic energy

原子或分子中的电子所处的某一运动状态都具有一定的能量,也就是处于一定的能级。电子有多种运动状态,因而有许多个能级。当原子或分子中的电子受到光、热的激发或放出光、热时,即从一个能级迁移到另一个能级。这种迁移称为电子能级跃迁。电子能级跃迁要受到选择定则的限制。只有当跃迁距不为零时,两个能级间的跃迁才是允许的,否则就是被禁止的。但是,在实际的测量中,溶液受环境或者其它因素的变化(例如分子振动,由于核间距的改变而使电子运动状态的对称性改变等)的影响,而使选择定则受到破坏,原来一些被禁止的跃迁也会呈现出来。

分子中产生跃迁的价电子有形成单键的 σ 电子,形成双键的 π 电子和未成键的非键电子(n 电子)(见下图)。



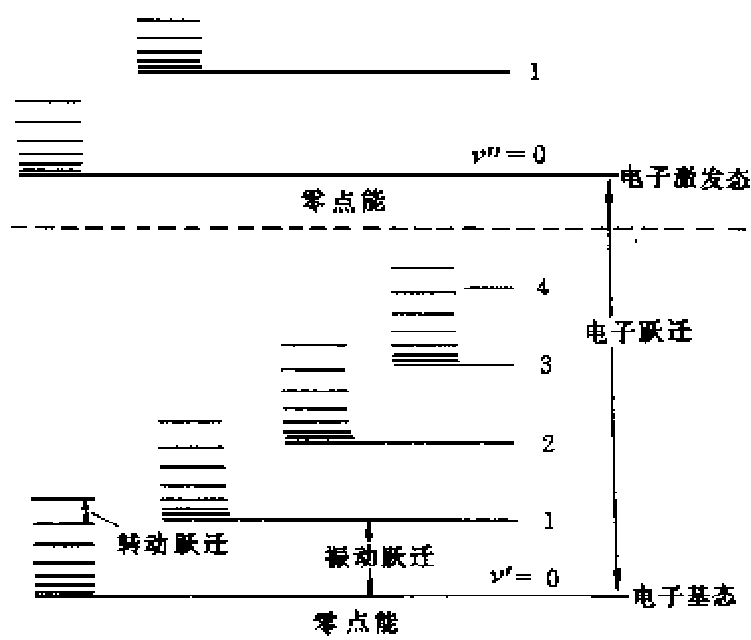
它们的电子能级差一般在 1～20eV 左右,由此跃迁吸收的光的波长正好落在紫外光区,产生紫外吸收光谱。

(50) 分子能级跃迁与电磁波的关系 the relation between transition of molecular energy and electromagnetic wave

分子的运动状态可以分为分子内电子绕核运动,分子中原子核在其平衡位置附近的振动,分子本身绕其重心的转动以及分子的平动。因此,分子的总能量可表示为:

$$E_{总} = E_{电} + E_{振} + E_{转} + E_{平}$$

平动能是分子的热运动，它的变化不伴随偶极平动能的变化，因此不产生吸收光谱。分子内的 $E_{电}$，$E_{振}$，$E_{转}$ 都具有一系列的能级。以双原子分子为例，其能级示意图如下：



未受激发时，分子处于基态，能量最低。当光照射后，分子吸收光能而受到激发，从基态跃迁到比基态高的能级，处于激发态。这就是说，分子由基态跃迁到激发态需要吸收光能，因而产生吸收光谱。分子对光能（电磁波）的吸收不是任意的，而是具有量子化的特征，只能吸收两个能级之差的能量，即 $E_{光} = \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$。式中 $E_{光}$ = 光子能量，ΔE 是两能级能量之差，E_2 是激发态能量，E_1 是基态能量，ν 是光子振动频率，h 是 Planck 常数（6.626×10^{-34}J.s）。也就是说，只有某些光子的能量正好与分子跃迁能级差相当时，才被吸收，其它都不会被吸收。光是一种电磁波，光子的频率（波长）不同而组成一个范围极大的电磁波谱。由此，分子各种能级跃迁所吸收的电磁波有如下的对应关系：

电磁波谱

波　　长	区　　域	原子或分子的跃迁能级
0.01～1.0nm	γ射线	核
1.0～100 nm	X射线	内层电子
10～200 nm	紫外线	中层电子
200～400 nm	紫　外	外层价电子

波长	区域	原子或分子的跃迁能级
400～760 nm	可见	外层价电子
0.76～50 μm	红外	分子振动与转动
50～1000 μm	远红外	分子振动与转动
0.1～100cm	微波	分子转动
1～1000m	无线电波	核磁共振

(51) 红外吸收光谱 infrared absorption spectra

用波长为0.76～1000μm的电磁波(又称红外线的连续光)照射样品，引起样品分子的振动、转动能级的跃迁，在此跃迁中吸收了那些与分子振动、转动能级差相当的能量的光子，由此形成了红外吸收曲线，这就是红外吸收光谱。红外吸收光谱图的纵坐标表示透过率，横坐标用波数 $\sigma(cm^{-1})$ 或波长 λ (μm)来表示吸收峰的位置。分子中振动、转动能级差的大小取决于分子的结构。分子结构不同，出现的吸收光谱也不同。由此，可以利用红外吸收光谱来进行化合物的定性和定量分析。

目前受仪器、材料的限制，研究2～25μm中红外区最多。在这一段红外区，各种有机化合物分子中的官能团、化学键以及无机化合物的阴离子部分都有特征的吸收峰，由此可以进行定性分析，而透过率的大小可作为定量的依据。

(52) 力常数 force constant

对于一个弹簧振子来说，弹簧的振动频率除与弹簧端点的球的质量有关外，还与弹簧的力常数(k)有关。力常数是指弹簧伸长(或缩短)单位长度时所产生的弹性力或恢复力。对分子中的化学键来说，化学键两端连接两个原子，因此化学键的力常数是将两个原子由平衡位置伸长1Å后的恢复力，单位为 10^{-8}N/Å。力常数的大小表示化学键的强弱：力常数大，化学键就强。一般单键、双键和叁键的力常数分别近似为 5×10^{-8}、10×10^{-8}、15×10^{-8}N/Å

(53) 指纹区 fingerprint region

在红外光谱图中1250～400cm^{-1}(8～25μm)的低频率区称为指纹区。这个区域出现的谱带是属于各种单键的伸缩振动和多数基团的弯曲振动(例如C—C，C—N，C—O键等)。这个区域的振动类型复杂而且重叠，特征性差，但对分子结构的变化高度敏感，只要分子结构上有微小的变化，都会引起

这部分光谱的明显改变。由此，每一个化合物的谱线都不一样，如同人的指纹，因此，称之为指纹区。它对确认有机化合物非常有用。

(54) Sadtler 标准光谱图

美国费城 Sadtler 研究实验室自 1947 年开始编制一套标准谱图，这套谱图分为两部分。

标准光谱图：即纯度在 98% 以上的化合物的光谱图，红外光谱部分包括棱镜和光栅两种红外谱图，另外还有紫外、近红外、核磁共振光谱图。

商品光谱图：即一些工业产品的红外光谱图。分 20 类：农业化学品；纺织化学品纤维；颜料；染料和着色剂；增塑剂；单体和聚合物；橡胶；表面活性剂；石油化工产品；药物；香料；涂料；润滑剂等。

Sadtler 光谱图有四种索引：①化合物名称索引（按英文名称字母顺序排列）；②分子式索引；③化学分类索引；④谱图顺序号索引（按收集谱图的顺序号排列）。

(55) 原子核的自旋 nuclearspin

有一些原子核有自旋现象，即具有一定的角动量。原子核本身是带电的粒子，自旋时产生磁矩。角动量和磁矩都是矢量，其方向是平行的。一般用 I 表示自旋量子数。实验证明，电荷数（原子序数）与质量数都为偶数的原子，如 C，O 等，没有自旋现象，也就是说，自旋量子数为零。对于原子核的质量数、电荷数（原子序数）及自旋量子数 I 有如下的规律：

①原子核的质量数、电荷数（原子序数）都为偶数时，如 $^{12}_{6}C$，$^{18}_{8}O$，$^{32}_{16}S$ 等，其 $I=0$，表示原子核无自旋现象。

②原子核的质量数为偶数，电荷数为奇数时，如 $^{2}_{1}H$，$^{14}_{7}N$，$^{10}_{5}B$ 等，有自旋现象，自旋量子数为整数，即 $I=1,2,3\cdots$

③原子核的质量数为奇数，电荷数为奇数或偶数时，如 $^{1}_{1}H$，$^{13}_{6}C$，$^{19}_{9}F$，$^{17}_{8}O$，$^{31}_{15}P$ 等，有自旋现象，其自旋量子数为半整数，即 $I=1/2,3/2,5/2\cdots$

上述②、③两种情况都有自旋现象，都会产生磁矩，因而在磁场中都会产生核磁共振。

(56) 质谱 mass spectra

按照离子（正离子或负离子）的质量与电荷的比值的大小排列而成的图谱叫做质谱。在质谱图中，纵坐标为离子丰度（或强度），横坐标为质荷比值。进行质谱分析的仪器叫质谱仪。在质谱仪中，样品经过电离、质量分离、检测，而完成整个质谱分析过程。

有机化合物的质谱分析可提供下列数据：①化合物的相对分子质量；②有关分子结构的碎片离子、同位素离子、亚稳离子等，进而可以推断化合物的构

造；③高分辨质谱可以给出化合物分子的原子组成（分子式）。

质谱的应用很广，目前除对一些小分子化合物进行分析外，还用到生物大分子（如多肽）的测定，以及裂解高聚物的分析研究。

（57）分子离子 molecular ion

有机化合物分子失去一个电子或得到一个电子生成的离子叫做分子离子。相应的峰叫分子离子峰。当电荷数为1时，分子离子的质荷比值 m/z 等于相对分子质量。相对于其它测定相对分子质量的方法（如凝固点下降法或沸点升高法），质谱法测定相对分子质量是最简便、最快速、最精确的方法。

化合物在质谱中能否出现分子离子峰，首先取决于分子结构。有共轭体系的化合物，分子离子稳定，峰强度大。而脂肪族化合物的分子离子稳定性差，峰弱，甚至不出现峰。分子离子稳定性的顺序是：芳烃 > 共轭烯烃 > 烯烃 > 脂环化合物 >羰基化合物 > 直链烃 > 醚 > 酯 > 胺 > 酸 > 醇。另一方面也取决于质谱中的电离方法。有的化合物在用电子轰击源电离时得不到分子离子，但用低电压电离、化学电离、场致电离、场解析电离或快原子轰击电离时，可获得分子离子。

（58）碎片离子 fragment ion

在电子轰击电离中，由于发射电子的能量为70eV，大大超过分子离子的电离电压，使分子离子的一些键发生断裂，产生比分子离子质量小的离子，这些离子叫碎片离子。碎片离子是从分子离子断裂下来的，它反映了化合物分子中的一部分构造信息。由于各类化合物的断裂是有规律的，因而可以反过来利用这些碎片的信息去推断原来的分子构造。

（59）同位素离子 isotpec ion

在分子离子和碎片离子峰的周围常伴有丰度较低的一个或多个峰。这些峰质荷比值及峰之间的丰度比反映了元素天然同位素的丰度比，因此这些峰叫做同位素峰，也就是同位素离子呈现的峰。

谱图中出现的同位素离子峰及其峰强度比，可以帮助我们推断分子中所存在的元素及其个数，这对结构解析是非常有用的。例如，氯元素在自然界有同位素^{35}Cl和^{37}Cl，它们的比值近似为3:1，因此CH_3Cl的分子离子会出现 m/z 为50，51，52，53的一组峰，其丰度比近似为100:1.1:33:0.33，由50与51二峰的丰度比为100:1.1是^{12}C与^{13}C的同位素丰度比，说明有一个碳原子存在。

（60）亚稳离子 metastable ion

分子离子在质谱仪的无场区分解形成的新离子的峰（m^*）叫亚稳峰。在无场区分解形成的离子叫亚稳离子。亚稳峰的表观质量与母离子和子离子有

如下关系：

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

式中 m_1 为母离子，m_2 为子离子。因而通过亚稳峰可以找到子离子的母离子或由母离子找到子离子。这对研究化合物的裂解规律是非常有用的。

(61) 离子源 ion source

离子源是质谱仪三大组成部分之一，它是由电离室及其聚焦透镜和加速极组成的。它的主要作用是使被分析的试样电离成离子(分子离子和碎片离子等)，将这些离子聚焦成束，并赋予一定的能量，使其快速飞向分析器。有机质谱仪的离子源的种类较多，主要有电子轰击离子源(EI)、化学电离源(CI)、场致电离源(FI)、场解析电离源(FD)、快速原子轰击粒子源(FAB)及解析化学电离源(DCI)等。

(62) 色谱－质谱联用 gas chromatography－mass spectrometer combination

色谱仪在分离混合物上具有独特的功效，但在定性上比较困难，质谱仪在定性上是一个有力的工具。将二者结合起来，互相取长补短，是分析复杂混合物的一个有效工具。混合物从色谱仪进样，经分离后再一个一个地进入质谱仪，这样就可达到对混合物中各组分的定性和定量，这就是色谱－质谱联用。目前商品化的有机色谱仪，无论大小，基本上都是将色谱仪和质谱仪组成了色谱－质谱联用仪。联用最成功的是气相色谱与质谱联用。在此联用中，当色谱柱为填充柱时，色谱柱后需用分子分离器与质谱仪相接，以便分离载气，浓缩样品。当色谱柱为毛细管柱时，一般将毛细管直接插入质谱仪的离子源。色谱－质谱联用，再配以计算机作为数据处理系统，可使许多复杂的混合物，如石油产品、天然中草药物等的分析在较短的时间内获得结果。

液相色谱与质谱联用的仪器也已商品化，其技术也正在不断地改进和完善之中。

(63) X 射线衍射法 X－ray diffraction

用 X 射线衍射仪对晶体试样进行测试，由此获得试样的成分、结构及形态的鉴定信息。

它的原理依据是在晶体内都有一定的排列顺序，当 X 射线落在晶体上时，将被每一个晶面所反射并产生相互干涉。只有当入射光的入射角满足下列关系式时，X 射线才能被晶体反射，并可以观察到由于干涉使衍射线增强的现象，而其它角度的衍射线由于干涉而消失，观察不到。

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

式中 θ 为射线的入射角；λ 为 X 射线的波长；d 为晶体平面间的距离，是晶体特有的参数

对实验来说，λ 是已知的，θ 角可以测出来，根据上述关系式可以计算出晶体平面间距 d。测出了 d 以及对应的衍射线强度，再与已知的晶体的对应数据比较，若数据相同，可以认为是同样的物质。对化学组分相同而形成不同的物质，也可以用 X 射线衍射仪区分出来。

(64) 电子显微镜 electron microscope

电子显微镜是一种显微观察装置。它与一般显微镜不同之处是，用电子束代替光束，用电磁透镜代替玻璃透镜。它具有很高的分辨能力，其分辨能力可达 0.2nm。电子显微镜由电子光学系统、电气系统和真空系统组成。

电子显微镜在生物化学中有广泛的应用，常用来研究蛋白质、酶、核酸的结构与功能的关系，以及蛋白质合成机理等。

(65) 弛豫历程 relaxation mechanism

以 $_1H^1$ 核为例，它在磁场中分为两个能级。根据 Boltzmann 分配定律计算 $N_1/N_n \approx 1.0000097$，这表明低能级的核数比高能级的核数仅多十万分之三左右。对每一个 $_1H^1$ 核来说，上下跃迁的几率是一样的，但由于低能级的核数略比高能级核数多，故产生净吸收。如果核连续吸收某一辐射能，低能级的核数将减少，吸收强度减弱，信号消失，称此为饱和状态。由于核总是受到照射，处于高能态的核自发辐射到低能态的几率接近于零。但可以通过一些非辐射的途径回到低能态，这个过程就是核磁弛豫历程。所需的时间称为弛豫时间。

弛豫历程有两种：①纵向弛豫，又叫自旋－晶格弛豫。即一些处于高能级的核回到低能级时，其能量传至周围的分子(同类的分子或溶剂的分子，固体的晶格)，转变成热运动。对全体核磁而言总能量下降。一个体系通过纵向弛豫过程达到平衡状态需要一定的时间，它的半衰期以 T_1 表示，T_1 越小表示纵向弛豫过程的效率越高。②横向弛豫，又叫自旋－自旋弛豫。一个核的能量转移给另一个核，各种取向的核总数均未改变，核磁的总能量也未改变。其半衰期以 T_2 表示，T_2 一般为 1s 左右。粘度较大的液体和固体样品的 T_2 值更小。对一个核磁来说，它在较高能级停留时间取决于 T_1 和 T_2 之较小者。

(66) 化学位移 chemical shift

不同环境中的氢核，其外围的电子在外电磁场的感应下产生不同程度的屏蔽作用，这种屏蔽作用使原子核实际受到的磁场略有降低，因而在核磁共振谱的不同位置上出现吸收峰，这种位置的差异称为化学位移。这种差异很小，不能精确测定其绝对值，因而采用相对值来表示。一般以四甲基硅烷(标准)的峰为原点，其它氢核的峰与原点间的距离作为化学位移，用 δ 表示。为了应

用方便，乘以 10^6。

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{标准}}{\nu_{标准}} \times 10^6 = \frac{H_{样品} - H_{标准}}{H_{标准}} \times 10^6$$

式中 ν 为频率，H 为磁场强度。

由于四甲基硅烷的屏蔽效应很高，吸收峰的位置在右边。一般化合物中氢核的吸收峰在它的左边。因而一般为正值。化学位移也有用 τ 表示，$\tau = 10 - \delta$。

(67) 自旋偶合与自旋裂分 spin - spin coupling and spin - spin splitting

在高分辨的核磁共振谱上，常看到吸收峰的精细结构。例如，丙酸的甲基吸收峰为三重峰，亚甲基的吸收峰为四重峰，甲基与亚甲基的峰面积比为 3∶2。为什么甲基、亚甲基会出现多重峰呢？这是由于临近氢核自旋的相互干扰所致。以 —CH_2— 为例，每个氢核在磁场中有两种取向(顺磁场和反磁场)，亚甲基中的两个氢核可以有三种排列，即同时顺磁场 ↑ ↑，同时反磁场 ↓ ↓ 和一顺一反 ↑ ↓，形成了三种局部磁场。这种两种核之间自旋的相互干扰叫自旋 - 自旋偶合(或叫自旋偶合)，干扰强度的大小用偶合常数 J 来表示。由于三种不同的局部磁场存在，因而使相邻甲基的吸收峰裂分为三重峰(峰高度之比为 1∶2∶1)，这叫自旋 - 自旋裂分(或叫自旋裂分)。同理，甲基中的三个氢核在磁场中有四种排列，形成四种局部磁场，因而使其相邻亚甲基的峰裂分为四重峰，峰高度之比为 1∶3∶3∶1。由此可见，偶合表示相互作用，裂分表示谱线增多。

实验证明，氢核自旋偶合相互干扰效应是通过成键电子传递的。在饱和烃中，一般只传递三根键，到第四根键时，偶合常数基本为零。有时干扰效应也有超过三根键的，叫远程自旋偶合，如在共轭体系中自旋偶合效应沿双键传递。自旋偶合常数可用于解析谱图。

(68) 核磁共振谱 nuclear magnetic resonance spectroscopy

核磁共振谱是原子核在强磁场条件下，吸收电磁波的能量，使自旋能级发生跃迁而产生的波谱。它是研究有机化合物化学结构的重要方法之一。此波谱产生的基本原理是，一些原子核有自旋现象，有磁性。如氢核，其自旋量子数为$\frac{1}{2}$，有两个磁量子数 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$。此核在外加磁场的作用下，有两个取向，代表两个能级，一个取向与磁场方向相同，能量较低，一个取向与磁场方向相反，能量较高，二者能量差为 ΔE，与外加磁场强度成正比。即

$$\Delta E = \frac{\gamma h H}{2\pi} \qquad ①$$

式中 H 为外加磁场强度；h 为 Planck 常数；γ 为磁旋比，是不同种类核的有关比例常数。

若使核发生能级跃迁，则需吸收能量为 ΔE 的电磁波 $h\nu$（ν 为电磁波的频率）。由公式①可以得出：

$$h\nu = \frac{\gamma h H}{2\pi} \qquad \nu = \frac{\gamma H}{2\pi} \tag{②}$$

②式说明，能级跃迁吸收的电磁波频率正好与核磁回旋频率相等。当电磁波的频率与回旋频率一致时，即会发生能级跃迁，能量被吸收，产生共振现象，称为核磁共振。

试样的原子核在核磁共振仪中吸收了射频发生器发射的电磁波，产生跃迁，发生核磁共振。产生的信号经射频接受器接收、放大、检波和记录，得到的谱图即为核磁共振谱。研究^{1}H 的核磁共振谱称为质子核磁共振谱（简称 PMR 谱）。研究^{13}C 的核磁共振谱简称为^{13}C NMR 谱。

(69) 溴－四氯化碳溶液试验 bromine－carbon tetrachloride test

绝大多数含有碳碳双键或叁键的化合物，可与溴发生加成反应，使溴－四氯化碳溶液的棕红色退去，生成无色的加成产物。当碳碳重键连有供电基如烷基时，溴的加成速率较快，反应较易进行；连有吸电基如羧基等时，加成速率较慢，反应较难进行。含有 α－氢原子的醇、醛、酮、酸以及酚、烯醇也会使溴－四氯化碳溶液退色，但这些都是取代反应，有溴化氢气体生成。芳胺也与溴反应，生成取代产物，同时又与生成的 HBr 成盐。另外，环丙烷对本实验亦成正结果。

(70) 稀高锰酸钾溶液试验 dilute potassium permanganate solution test

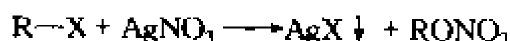
含有碳碳双键或叁键的化合物能被稀高锰酸钾水溶液氧化，使高锰酸钾水溶液的紫色退去，生成棕色的二氧化锰沉淀。但是，一些易被氧化的化合物，例如醇、醛等的存在对此反应有干扰。这个试验也叫 Baeyer 试验。

(71) 硝酸银氨溶液试验 ammoniacal silver nitrate solution test

具有炔氢的化合物（ R—C≡C—H ）与硝酸银的氨溶液反应，形成白色炔银沉淀。此反应可用来区别端位炔烃和烯烃，是炔氢存在的鉴定试验。

(72) 硝酸银醇溶液试验 alcoholic silver nitrate solution test

卤代烃与硝酸银醇溶液反应生成卤化银沉淀。这是卤原子存在的鉴定试验。



$$R{-}X + AgNO_3 \longrightarrow AgX\downarrow + RONO_2$$

对于卤代烃 R－X，烃基不同或卤原子不同，其反应活性不同。若烃基是烷

基，其活性次序是：叔 R—X ＞仲 R—X ＞伯 R—X 。若卤原子不同，其活性次序是：R—I ＞仲 R—Br ＞伯 R—Cl 。卤原子与双键或芳基直接相连的卤化物，如 RCH═CHX 和 ArX 则不发生此反应。

(73) Lucas 试验

Lucas 试剂：在冷却下，把 0.5mol 无水氯化锌溶解在 0.5mol 的浓盐酸中，得到的溶液即是 Lucas 试剂。

Lucas 试剂与伯、仲、叔醇作用，反应速率不同，因此可以用来鉴别伯、仲、叔醇。室温时，叔醇与 Lucas 试剂反应最快，振摇，立即生成不溶于 Lucas 试剂的叔氯烷，溶液出现浑浊。仲醇与 Lucas 试剂反应较快，振摇，数分钟后生成相应的仲氯烷，溶液出现浑浊。伯醇与 Lucas 试剂反应最慢，短时间内不生成伯氯烷，溶液不出现浑浊，加热后才发生反应。

此试验一般只适用于六个碳以下的醇。烯丙醇、苄醇、肉桂醇等虽属于伯醇，但与Lucas试剂立即发生反应，溶液出现浑浊。

(74) 三氯化铁试验 ferric chloride test

大多数酚和烯醇与三氯化铁的稀水溶液或非水溶液反应，呈现蓝、紫、绿或红棕色。β－二酮、乙酸乙酯以及肟等因能形成烯醇式结构，也与三氯化铁发生显色反应。

(75) 溴化试验 brominate test

酚与溴可发生取代反应，生成 2,4,6－三溴酚白色沉淀。此反应可用来鉴定酚。芳胺、硫酚和硫醇等具有氧化还原性的化合物也有同样的反应。

(76) 2,4－二硝基苯肼试验 2,4－dinitrophenylhydrazine test

大多数醛、酮与 2,4－二硝基苯肼起反应生成黄色、橙色或红色 2,4－二硝基苯腙沉淀。缩醛易水解，也与 2,4－二硝基苯肼起反应。有许多长链脂肪酮的 2,4－二硝基苯腙是油状液体，不能析出结晶。

(77) Fehling 试验

Fehling 溶液：硫酸铜溶液(Fehling 溶液甲)和酒石酸钾钠的氢氧化钠溶液(Fehling溶液乙)等体积混合即得Fehling溶液。该溶液中络合的二价铜离子能氧化脂肪醛和还原糖，生成黄色或红色氧化亚铜沉淀。芳香醛和酮不能被Fehling溶液氧化。因而可以用Fehling溶液区别脂肪醛和芳香醛、酮以及还原糖和非还原糖。

(78) Tollens 试验

Tollens 试剂：硝酸银－氨溶液。Tollens 试剂中络合的银离子可以把醛氧化成羧酸，本身被还原为金属银。生成的银镀在试管的内壁上形成银镜，所以该反应又叫银镜反应。酮没有这类反应，因而常用此反应来区别醛和酮。

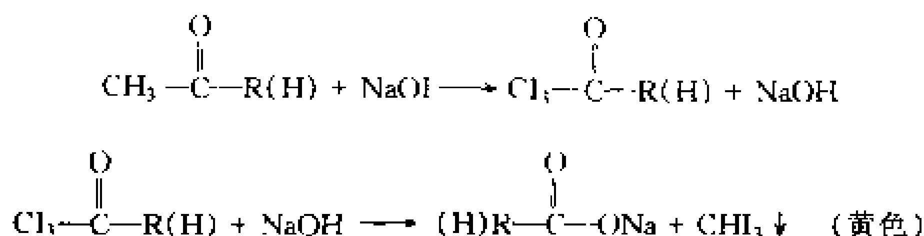
易被氧化的有机化合物如还原糖(葡萄糖等)、胺、氨基酚和甲酸等亦发生此反应。Tollens试验也叫银镜试验。

(79) Schiff 试验

Schiff 试剂:品红盐酸盐与亚硫酸作用形成一种无色的品红亚硫酸试剂,即为 Schiff 试剂。此试剂与醛作用形成一种紫红色醌型结构的染料。这是醛的特有反应,常用来鉴别醛。酮没有这种反应,所以可用来区别醛和酮。脂肪醛和芳香醛虽都成正结果,但芳香醛反应较慢。另外,乙二醛和水合三氯乙醛呈负结果。

(80) 碘仿试验 iodoform test

乙醛、甲基酮与碘-碘化钾水溶液反应,生成碘仿和相应的羧酸盐,这个反应叫碘仿反应,又叫 Lieben 试验。碘仿是具有特殊气味的黄色沉淀,常用这个试验来鉴定乙醛和甲基酮。



乙醇和结构为 $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R$ 的仲醇,能够被卤素的碱溶液氧化成乙醛和甲基酮,因而也能发生碘仿反应。

(81) Molisch 试验

这是检验水溶性糖类的方法。五碳糖、六碳糖以及它们的二糖都能被硫酸分解为糠醛和羟甲基糠醛。这些醛与α-萘酚作用,生成有色缩合产物,出现在液面交界处。试验方法如下:

取 25mg 的样品溶于 1 mL 水中,加入 2 滴 α-萘酚的甲醇溶液。在另一支干燥试管中放入 1mL 浓硫酸。取一滴样品溶液沿试管壁加到浓硫酸中,使样品溶液浮在浓硫酸表面,两层液面交界处呈现紫红色表示为正反应。

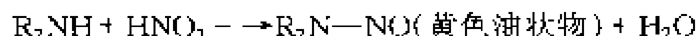
(82) Hinsberg 试验

磺酰氯(例如苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯等)叫做 Hinsberg 试剂。伯胺、仲胺能与苯磺酰氯反应生成 *N*-取代苯磺酰胺。叔胺无此反应。伯胺形成的苯磺酰胺因氮上有氢原子存在,可进一步与氢氧化钠反应,生成 *N*-取代苯磺酰胺钠盐而溶于水。仲胺形成的苯磺酰胺因氮上无氢原子,而不能与氢氧化钠反应,不溶于水。因此可用 Hinsberg 试剂鉴别和分离伯、仲和叔胺。

(83) 亚硝酸试验 nitrous acid test

伯胺、仲胺和叔胺与亚硝酸反应，生成不同的产物，借此可以区别三类胺。

脂肪族伯胺与亚硝酸反应，生成相应的醇等并放出氮气。芳香族伯胺与亚硝酸反应生成相应的重氮盐，它遇热分解为酚并放出氮气。脂肪族和芳香族仲胺与亚硝酸反应，生成不溶于水的黄色 N－亚硝基胺。



$$R_2NH + HNO_2 \longrightarrow R_2N—NO(\text{黄色油状物}) + H_2O$$



$$Ar_2NH + HNO_2 \longrightarrow Ar_2N—NO(\text{黄色固体}) + H_2O$$

脂肪族叔胺与亚硝酸一般无上述反应。芳香族叔胺与亚硝酸会发生芳环上亚硝基化，生成对亚硝基取代产物。

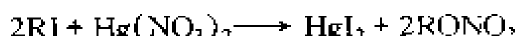
(84) 氢碘酸试验 hydroiodic acid test

氢碘酸试验又叫 Zeisel 试验，是检验烷氧基的一种方法。

在加热条件下，醚类化合物与氢碘酸反应时，醚键断裂，生成碘代烷。小分子的碘代烷容易挥发，其气体与硝酸汞相遇生成朱红色的碘化汞。利用这个试验可以检验含碳原子数少的烷氧基醚。



$$R—O—R' + 2HI \longrightarrow RI + R'I + H_2O$$

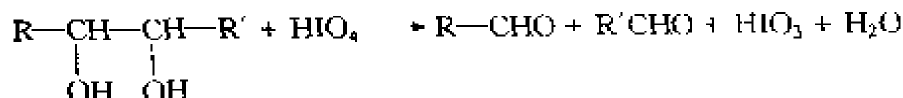


$$2RI + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow HgI_2 + 2RONO_2$$

除醚外，含碳原子数少的醇及其酯也有此反应。

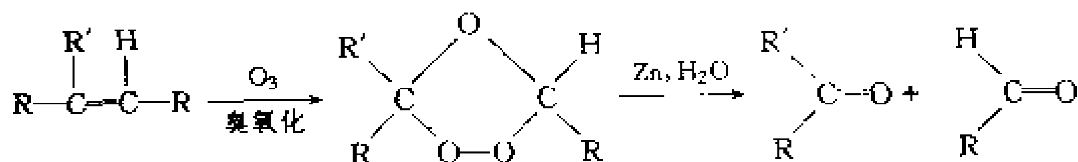
(85) 高碘酸试验 periodic acid test

邻二醇、邻多元羟基醇、糖、邻羟基胺、α－氨基和 α－羟基醛、酮以及 α－二酮和高碘酸反应时，发生碳－碳的裂解生成醛、酮和酸，而高碘酸本身则被还原为碘酸。碘酸与硝酸银反应生成白色碘酸银沉淀。因此本试验不仅用于鉴定，还可用来推断反应物的构造。



(86) 臭氧分解法 ozonolysis

臭氧分解法又叫 Harries 臭氧分解法，简称臭氧解，可以用来测定含碳碳双键化合物的构造。含碳碳双键的化合物与臭氧作用生成臭氧化物，它在还原锌粉作用下，水解生成两个羰基化合物。



从所得到的两个羰基化合物的构造，可推导出原来含碳碳双键的有机化合物的构造。

(87) 氢氧化亚铁试验 ferrous hydroxide test

大多数硝基、亚硝基化合物能将氢氧化亚铁氧化成氢氧化铁，使试剂由浅绿色转变为红棕色。这是检验硝基或亚硝基化合物的一种方法。

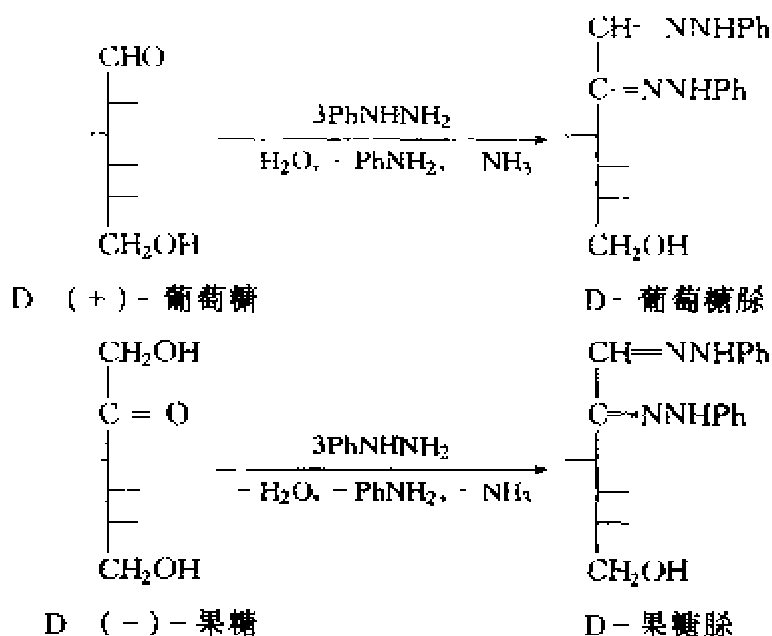


$R—NO_2 + 6Fe(OH)_2$(浅绿色) $+ 4H_2O \longrightarrow R—NH_2 + 6Fe(OH)_3$(红棕色)

羟胺、醌、亚硝酸酯和硝酸酯同样能显正结果。如样品本身为橙色或其它颜色，则现象不明显。

(88) 成脎试验 osazone test

成脎试验又叫苯肼试验。醛糖和酮糖与过量的苯肼反应生成脎：



糖脎是黄色晶体，有固定的熔点。不同的脎生成的时间不同且有不同的晶形，往往从外观上就可以看出是由哪个糖衍生出来的。因此，可利用糖脎的熔点、晶形、生成时间等的不同来鉴别糖类。

从上述反应可以看出糖脎的生成只在 C-1，C-2 上，而 C-3，C-4 和 C-5 的构型相同的 D-(+)-葡萄糖和 D-(-)-果糖生成的脎是相同的。这样，又可以利用生成脎的反应来确定糖的构型。

(89) Beilstein 试验

这是检验卤化物的一种简便方法。有机卤(氯、溴和碘)化物与氧化铜在加热下发生反应生成卤化铜。卤化铜(氟化铜例外)具有挥发性，在火焰中呈绿色或蓝绿色。因而可利用这个反应检验有机氯化物、溴化物和碘化物。氟化铜不具有挥发性，因而不能用来检验有机氟化物。

(90) 间苯二酚试验 resorcinol test

这是区别醛糖和酮糖的一种方法。由于酮糖常以呋喃环形式存在，因此在酸性条件下酮糖常发生缩水反应生成 α－羟甲基糠醛，后者与间苯二酚反应生成红色氧杂蒽衍生物。醛糖发生此反应很慢，需要长时间加热。

(91) 双烯合成试验 diene synthetic test

顺丁烯二酸酐与脂肪族共轭二烯烃发生 Diels－Alder 反应(即双烯合成)，生成具有明显熔点的晶体加成物。用 100g 共轭二烯样品进行双烯合成，所消耗的顺丁烯二酸酐的质量(g)，即顺丁烯二酸酐值可用来测定共轭二烯烃(油脂和精油)中共轭双键的含量。

呋喃及其衍生物、蒽与顺丁烯二酸酐也可发生 Diels－Alder 反应。

(92) 甲醛硫酸试验 formaldehyde sulfuric acid test

芳烃、酚、噻吩与甲醛－硫酸试剂(1 mL 浓硫酸加入 2 滴 40% 甲醛水溶液)，在室温或温热条件下进行反应，生成红色、紫色或绿色固体。脂肪烃没有这种反应。可用此反应区别脂肪烃和芳香烃。

(93) 硝酸铈试验 cerous nitrate test

10 个碳以下的各类醇和硝酸铈试剂(10g 硝酸铈铵溶于 25mL 温热的硝酸中)反应，生成红色产物。此反应常用来检验 10 个碳以下的醇。

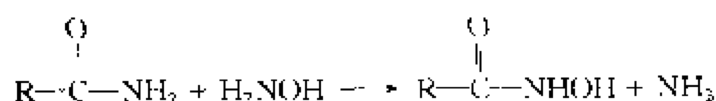


$$R—OH + (NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \longrightarrow (NH_4)_2Ce(OR)(NO_3)_5 + HNO_3$$

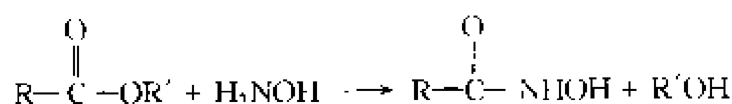
二元醇、多元醇、糖、羟基酸、羟基醛或酮等均呈正结果。

(94) 异羟肟酸铁试验 ferric isohydroxamate test

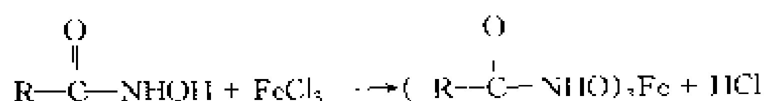
酰胺、酯与羟胺反应生成异羟肟酸，后者再与三氯化铁反应，生成红紫色异羟肟酸铁。此反应可以用来检验酰胺和酯。



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2NOH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHOH + NH_3$$



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + H_2NOH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHOH + R'OH$$



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHOH + FeCl_3 \longrightarrow (R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHO)_3Fe + HCl$$

(95) 锌－氯化铵试验 zinc－ammonium chloride test

锌－氯化铵是还原剂，可将硝基和亚硝基化合物还原成羟胺，可将偶氮和氧化偶氮化合物还原成氢化偶氮化合物。这两种还原产物——羟胺和氢化偶

氮化合物都可以与 Tollens 试剂或 Benedict 试剂反应产生银镜或氧化亚铜所以常用锌-氯化铵试剂检验硝基化合物

(96) Benedict 试验

柠檬酸钠和硫酸铜形成的配合物溶液称为 Benedict 试剂。脂肪醛、α-羟基醛及 α-羟基酮都能被 Benedict 试剂中的铜离子氧化，铜离子则被还原成黄色至红色氧化亚铜沉淀 芳香醛没有这种反应 所以常用 Benedict 试验区别脂肪醛和芳香醛

(七) 有机活性中间体和离子

(1) 过渡态 transition state

反应物体系转变成产物体系过程中，经过的能量最高状态称为过渡态(或称活化络合物)。右图中曲线的最高点对应的结构即为过渡态(以 TS 表示)。过渡态键的状况是：旧键未完全断裂，新键未完全形成。过渡态是不稳定的，不能分离出来。过渡态和反应物的能量差(ΔE)称为活化能。不同的反应体系有不同的活化能，活化能愈大反应愈困难。

(2) 活性中间体 reactive intermediate

有机反应过程中，生成的活性大、但比活化络合物(过渡态)相对稳定的中间体称为活性中间体。如碳正离子、碳负离子、自由基、碳烯、氮烯以及苯炔等。例如：

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{OH^-} (CH_3)_3COH$$

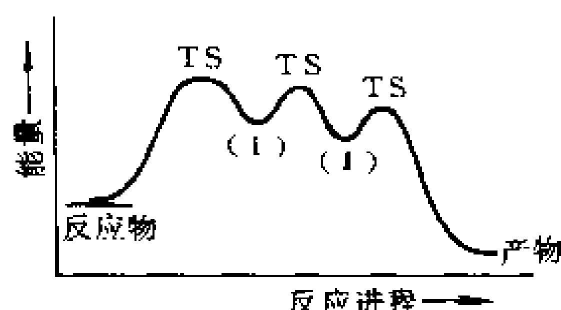
$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow{^-OEt} \bar{C}H(COOEt)_2 \xrightarrow{RX} RCH(COOEt)_2$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br\cdot} CH_3\dot{C}HCH_2Br \xrightarrow{HBr} RCH_2CH_2Br$$

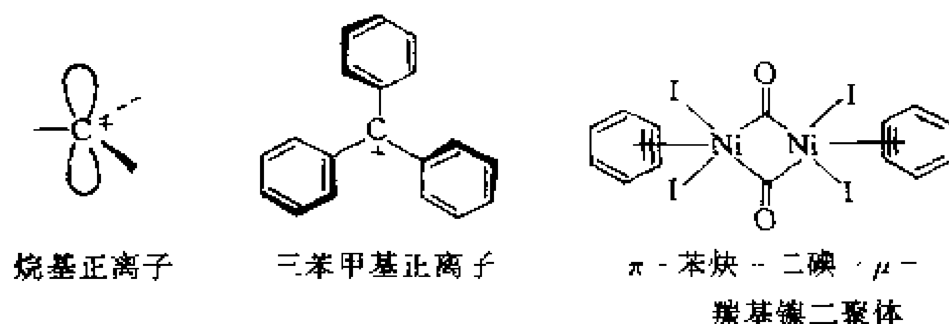
$$CHCl_3 \xrightarrow{50\%\ NaOH} :CCl_2 \xrightarrow{PhCH=CH_2} PhCH{-}CH_2 \text{ (环丙烷, C 上连 Cl, Cl)}$$

上述各反应中的活性中间体是：$(CH_3)_3C^+$， $\bar{C}H(COOEt)_2$，$CH_3\dot{C}HCH_2Br$，$:CCl_2$

活性中间体在反应进程-能量图中，处于曲线的低谷[如下图中的(Ⅰ)，(Ⅱ)]，过渡态(TS)处于曲线的顶峰。



借助核磁共振谱、红外光谱、冰点下降、反应速率、化学活性等方法，可以证实活性中间体的存在，有的活性中间体还可以离析出来。例如，实验证明烷基正离子是平面构型；三苯甲基正离子是螺旋桨形结构，在100%硫酸中稳定存在；π-苯炔-二碘-μ-羰基镍二聚体已被离析出。



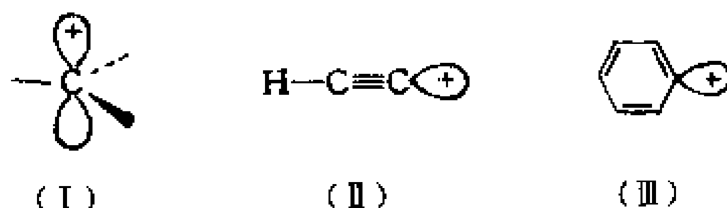
烷基正离子　三苯甲基正离子　π-苯炔-二碘-μ-羰基镍二聚体

活性中间体的确定，对有机反应机理的研究是非常重要的。

(3) **碳正离子** carbocation

碳正离子是一个带有正电荷的三价碳原子为中心原子的中间体，是有机化学反应中常见的活性中间体。如甲基正离子、叔丁基正离子、苄基正离子、烯丙基正离子等。

碳正离子的中心碳原子是 sp^2 杂化状态，它与另外三个原子或基团构成平面，一个空的 p 轨道垂直于此平面(Ⅰ所示)。碳正离子的价电子层只有六个电子，正电荷可以定域在一个碳原子上，也可与未共用电子对或与不饱和键发生离域化。也有例外，如乙炔基正离子就是线型结构，有一个空的 sp 杂化轨道(Ⅱ所示)，苯基正离子是平面结构，空轨道是 sp^2 杂化轨道(Ⅲ所示)。

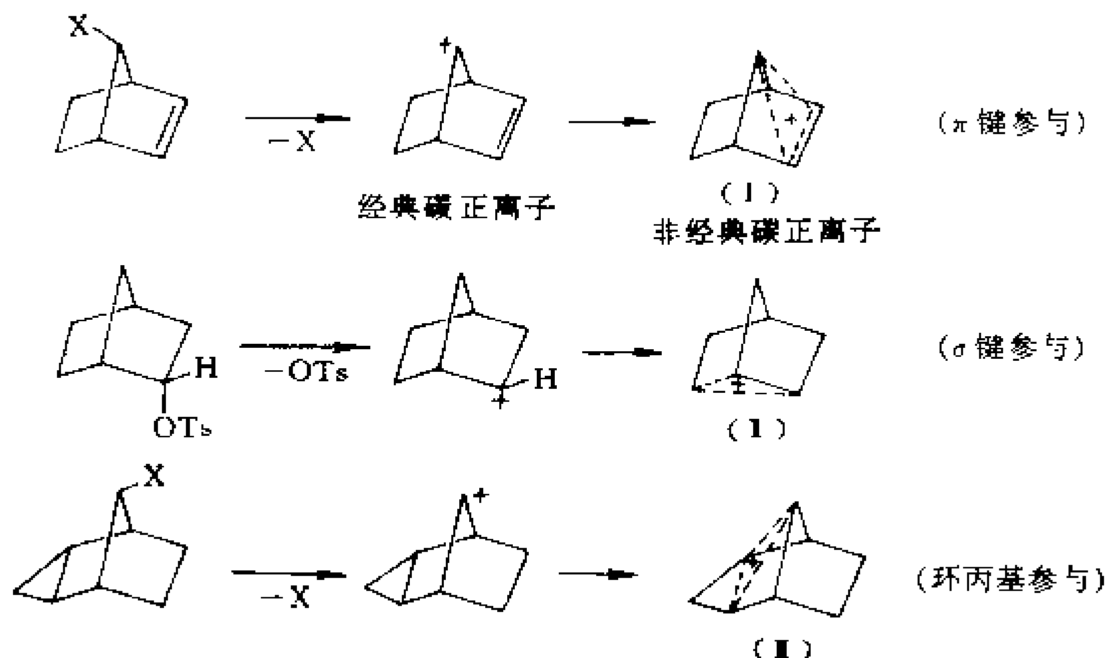


(Ⅰ)　(Ⅱ)　(Ⅲ)

碳正离子在反应中是一个亲电试剂。

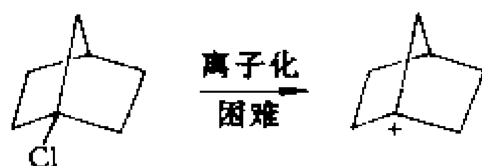
(4) 非经典碳正离子 nonclassical carbocation

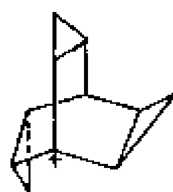
由于 π 键或 σ 键的邻基参与而形成的碳正离子活性中间体，称为非经典碳正离子。与经典碳正离子不同，在非经典碳正离子中，正电荷是通过不在烯丙位置的不饱和键(如Ⅰ)或通过单键(如Ⅱ及Ⅲ)发生离域化。



(5) 桥正离子 bridged cation

桥环化合物的桥头原子形成的正离子称为桥头正离子或桥正离子。桥头原子的离子化，一般是很困难或不可能的。例如：





这是因为很难形成碳正离子的平面结构而稳定存在。然而某些特殊结构的桥正离子能够稳定存在。例如右列桥碳正离子于 −78°C、在超酸溶液中已被制备出来。这是由于桥头碳正离子与三个环丙烷共轭，抵消了张力的影响，获得了特殊的稳定性。

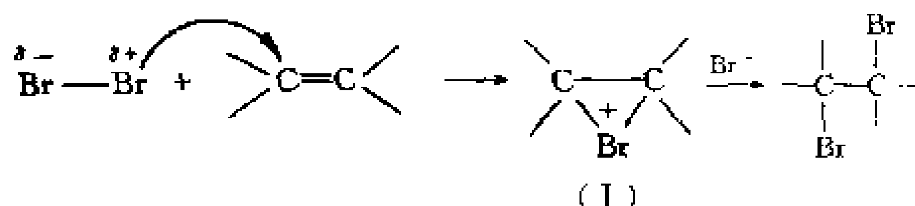
(6) 鎓离子 onium ion

一般指高价正离子。在含卤素、氧、氮、硫、磷等元素的化合物或活性中间体中，上述元素形成的共价键大于正常共价键数且带正电荷时，称为鎓离子。例如：

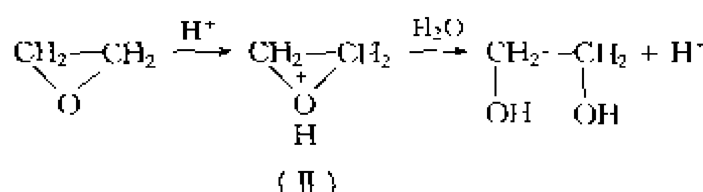


氮鎓离子　　氧鎓离子　　碘鎓离子　　硫鎓离子　　磷鎓离子

溴与双键加成、酸催化环氧乙烷的开环过程中，形成环状鎓离子，分别称为溴鎓离子(Ⅰ)、氧鎓离子(Ⅱ)。



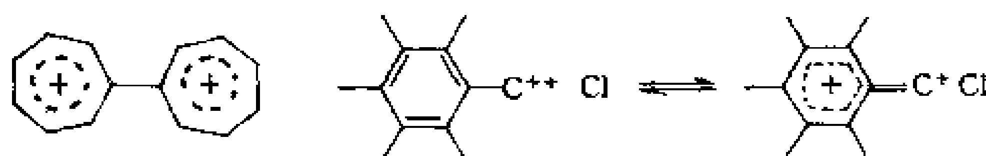
(Ⅰ)



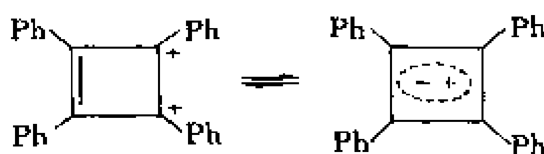
(Ⅱ)

(7) 双碳正离子 dicarbocation

带有两个正电荷的碳正离子称双碳正离子。它们可以离子形式或盐的形式存在。例如：



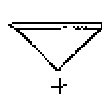
二环庚三烯双正离子　　　五甲基苯甲基氯亚甲基双正离子

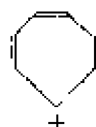


四苯基环丁烯双正离子

(8) 芳正离子 aryl cation

π 电子数符合 Hückel 规则的环状正离子称为芳正离子。例如：





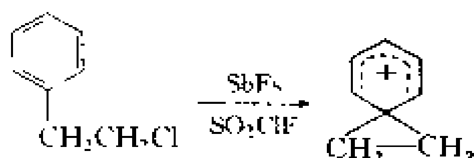
环丙烯正离子　　　环庚三烯正离子

$\pi=4n+2=2(n=0)$　　　$\pi=4n+2=6(n=1)$

(9) 苯鎓离子 phenonium ion

β－苯基与邻近带正电荷的碳正离子形成的“桥式”正离子称为苯桥正离

子或苯鎓离子。例如，β-苯基氯乙烷在 SbF_5-SO_2ClF 作用下，生成苯桥正离子：



核磁共振谱证明了苯桥正离子具有上述结构

(10) 碳负离子 carbanion

碳负离子是一个带有负电荷的三价碳原子为中心原子的中间体，是有机化学反应中常见的活性中间体。如甲基负离子、烯丙基负离子、苄基负离子、三苯甲基负离子等。

碳负离子有两种可能的结构，一种是中心碳原子为 sp^3 杂化的棱锥形构型(Ⅰ)，一种是 sp^2 杂化的平面构型(Ⅱ)。

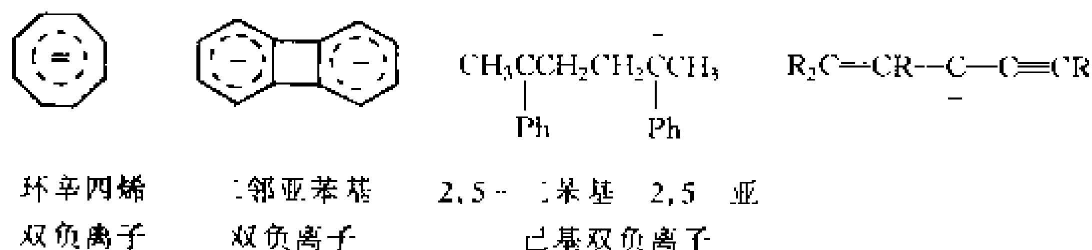


烷烃、环烷烃及桥环化合物的桥头碳原子形成的碳负离子为(Ⅰ)构型。当带负电荷的碳原子上连有双键或苯环等时，由于不饱和体系与未共用电子对发生共轭，使体系能量降低，因而这种情况下，碳原子多为(Ⅱ)构型。

碳负离子在反应中是一个亲核试剂。

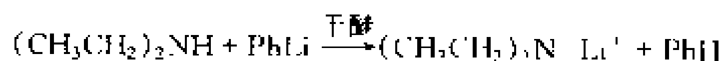
(11) 双碳负离子 dicarbanion

带有两个负电荷的碳负离子称为双碳负离子。例如：



(12) 氮负离子 nitranion

氮原子上带有负电荷的两价氮原子为中心原子的中间体称为氮负离子。氮负离子是在强碱或活泼碱金属作用下生成的。例如：



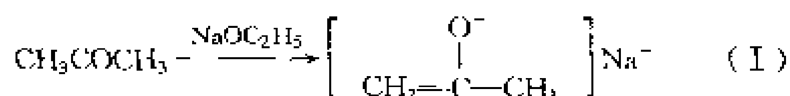
$$(CH_3CH_2)_2NH + PhLi \xrightarrow{\text{干醚}} (CH_3CH_2)_2N^- Li^+ + PhH$$



$$2NH_3(l) + 2Na \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

(13) **烯醇盐负离子** enol salt anion

羰基化合物在碱性条件下，形成的烯醇式负离子称为烯醇盐负离子。例如：

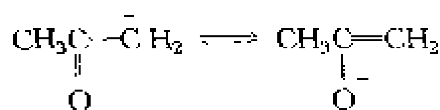




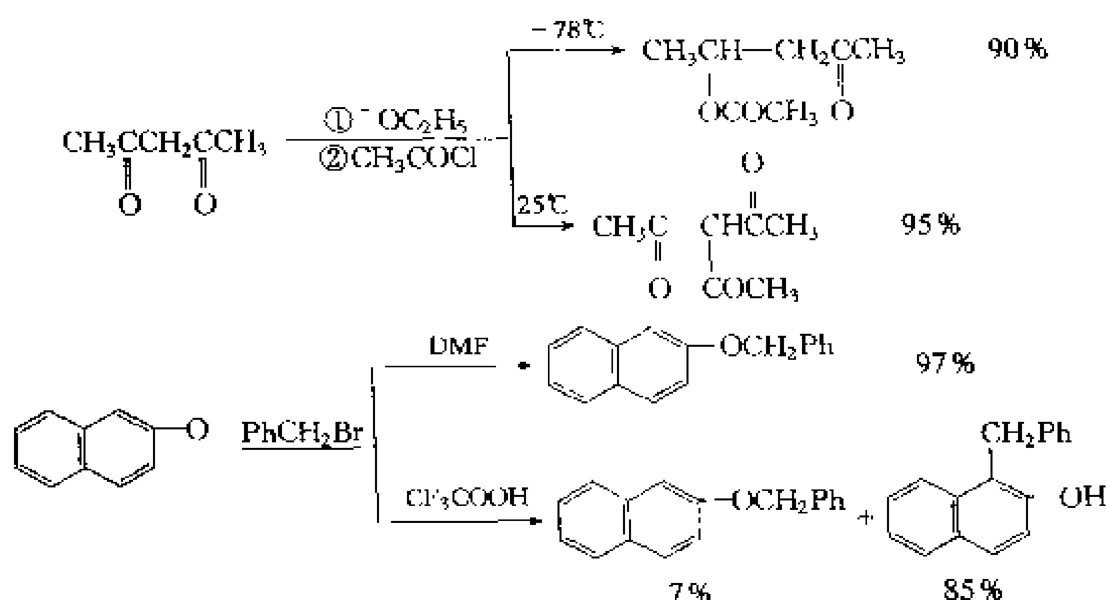
烯醇盐负离子的稳定性与烯醇式中与双键所连基团有关，能使双键稳定的基团存在则烯醇盐负离子较稳定。上式中，(Ⅱ)较(Ⅰ)稳定，这是由于形成的共轭体系使负电荷得到较好的分散所致。

(14) **两可负离子** ambident anion

一个化合物在反应中，可能在两个原子上形成带负电荷的反应中心，反应结果生成两种产物，这种形式的负离子称为两可负离子。酮式－烯醇式互变异构体系中，酮式的碳负离子和烯醇式的氧负离子就是两个反应中心：



依条件不同，反应生成两种产物的比例亦不相同。例如：



(15) **自由基** free radical

又称游离基。它是一个带有独电子的原子或基团，是有机化学反应中常见的活性中间体。如氯自由基、甲基自由基、苄基自由基等。

碳自由基的结构有两种：一种是中心碳原子以 sp^2 杂化形成平面构型(Ⅰ)，一种是以 sp^3 杂化形成棱锥形构型(Ⅱ)。



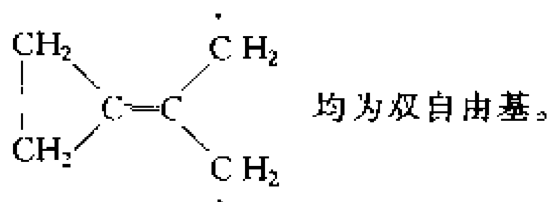
(Ⅰ)　　　　(Ⅱ)

碳自由基中心碳原子的价电子层有七个电子，碳原子是三价的。简单烷基自由基的构型接近于平面，烯丙基自由基、苄基自由基及环己基自由基为平面构型，桥头碳自由基(如)及三氯甲基自由基则为棱锥形构型。

自由基按总体是否带电分为：中性自由基和带电荷自由基。以上举例皆为中性自由基，它是范围最广的一类，是反应中具有高活性的中间体。

(16) 双自由基 diradical

在同一原子或两个原子上有两个独电子的分子或中间体称为双自由基。如氧分子是一个双自由基(:Ö—Ö:可简化为 ·O—O·)、H$\dot{N}CH_2CH_2\dot{N}$H 和



均为双自由基。

(17) 自由基离子 radical ion

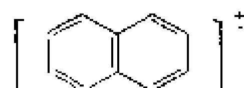
带电荷的自由基统称自由基离子或离子自由基。按所带电荷种类分为自由基正离子和自由基负离子(分别见有关词条)。

(18) 自由基正离子 radical cation

具有一个独电子、带正电荷的离子称为自由基正离子。例如：


$[CH_4]^{\dot{+}}$

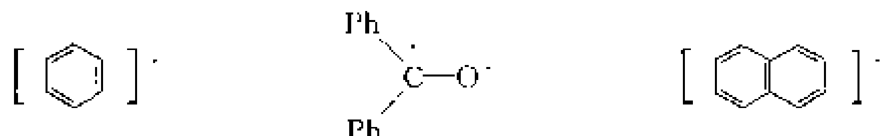

$(CH_3)_3N^{\dot{+}}$



甲烷自由基正离子　　*N*,*N*,*N*-三甲氨基-*N*-自由基正离子　　9π电子萘自由基正离子

(19) 自由基负离子 radical ion

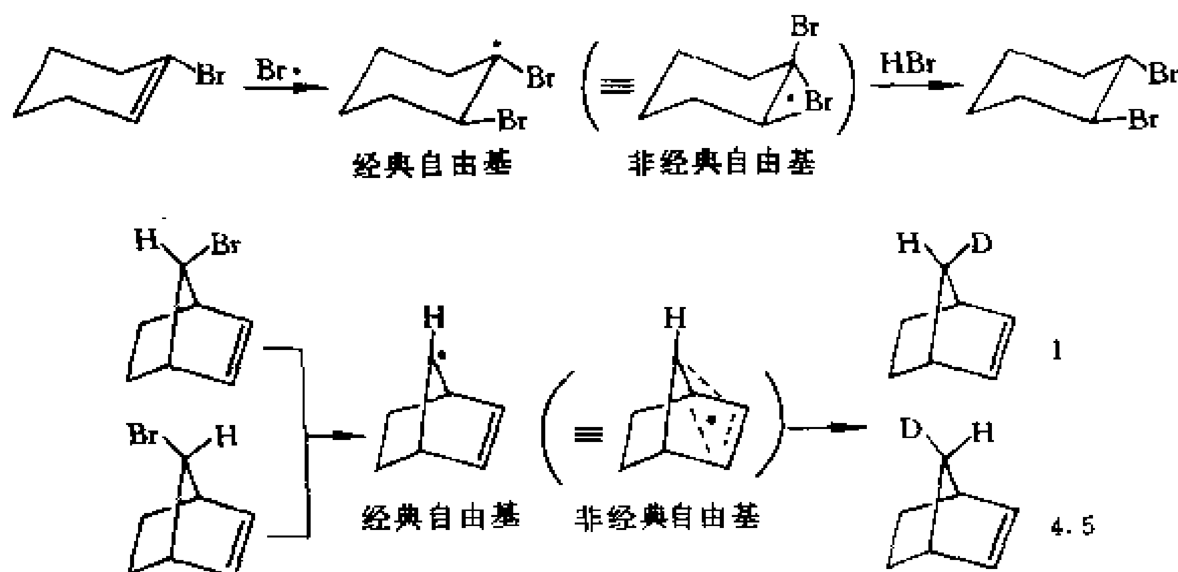
具有一个独电子、带负电荷的离子称为自由基负离子。例如：



苯自由基负离子　　二苯甲酮自由基负离子　　11π电子萘自由基负离子

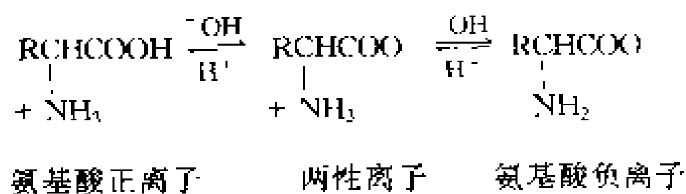
(20) 非经典自由基 nonclassical free radical

亦称桥自由基。和非经典碳正离子相似，由于π键或σ键的邻基参与而形成的自由基活性中间体，称为非经典自由基。例如：



(21) 两性离子 zwitter-ion

有机化合物分子呈电中性，但仍存在正、负电荷不重合的两个中心(离子状态)，称这种分子为两性离子，亦称偶极离子或内盐。例如氨基酸在等电点时的状态就是典型的两性离子。



氨基酸正离子　　两性离子　　氨基酸负离子

(22) 内盐 inner salt

带有相邻正、负电荷的分子称为内盐，亦称叶立德(ylide)。它们是第V族和第VI族带正电荷的原子(S, N, P, As等)与具有未共用电子对的碳负离子相联的化合物。常见的有磷叶立德(Ⅰ)和硫叶立德(Ⅱ)：

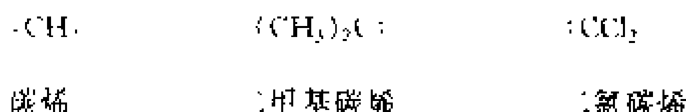


二苯基亚甲膦　　　　　　　　　二甲基亚甲硫

亚甲基上的氢可被其它原子或基团取代。叶立德在反应中表现为碳负离子的特征。

(23) 碳烯 carbene

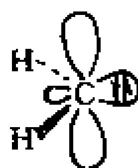
也称卡宾。是一类很活泼的活性中间体。其中心碳原子为中性两价原子，含六个价电子，四个电子参与形成两个 σ 键，其余两个电子是未成键的。碳烯的通式是 R_2C:，R 代表氢原子、烷基、卤素、烷氧基等。例如：



碳烯中两个未成键的电子以两种不同的状态存在：一种是单线态，一种是三线态。分别见有关词条。

(24) 单线态碳烯 singlet state carbene

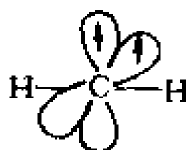
碳烯中两个未成键电子处于同一轨道，自旋相反的称为单线态碳烯。用 $\uparrow\downarrow CH_2$ 或 ^{1}:CH_2 表示。单线态碳烯中心碳原子具有 sp^2 杂化结构，两个 sp^2 杂化轨道与氢原子成键，两个未成键电子占据另一个 sp^2 杂化轨道，未杂化的 p 轨道是空着的，其构型与碳正离子相似：



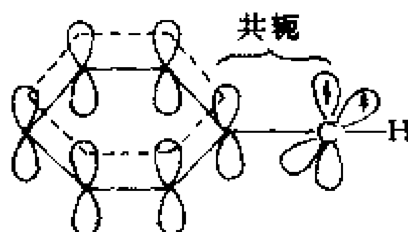
实验和计算结果表明：单线态碳烯中 H—C—H 的键角是 103°，键长是 0.103nm。其能量较三线态碳烯高。当碳烯两价碳原子上所连接的两个取代基(如 F, Cl, Br, OR, NR_2 等)都具有未共用电子对时，其基态是单线态。

(25) 三线态碳烯 triplet state carbene

碳烯中两个未成键电子分别占据在两个轨道中，自旋相同的称为三线态碳烯。用 $\uparrow\uparrow CH_2$ 或 ^{3}:CH_2 表示。三线态碳烯中心碳原子是 sp 杂化，两个 sp 轨道与氢原子成键，两个未成键电子占据两个未杂化的 p 轨道上，其构型如下：

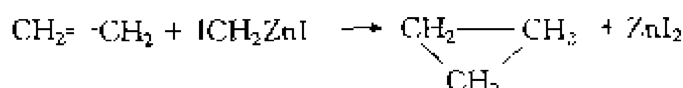


三线态碳烯中 H—C—H 的键角是136°,键的弯曲度小于单线态碳烯。能量较单线态碳烯低,较稳定。因而,三线态是多数碳烯的基态。例如苯基碳烯中,一个未成键电子占据与苯环大 π 键平行的 p 轨道上,与苯环发生共轭,从而降低了体系的能量;另一个未成键电子则定域在碳烯的中心碳原子上。如下图所示:



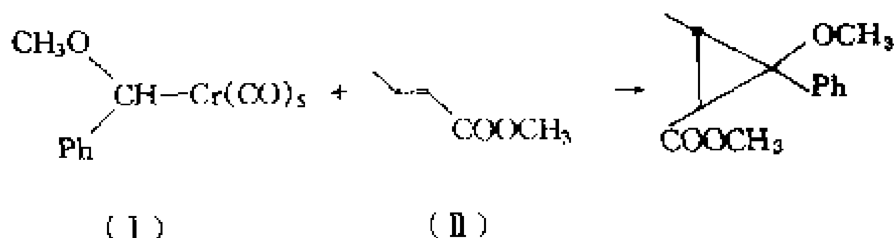
(26) **碳烯化物** carbonoid

一种在反应中不是以自由的碳烯起反应,而是具有碳烯反应特性的化合物,称之为碳烯化物或类碳烯,亦称卡宾体。例如,在乙烯与碘化碘甲基锌的反应中,碘化碘甲基锌就是碳烯化物。产物如同碳烯(:CH_2)与乙烯加成。



碳烯化物活性较碳烯差,不发生碳烯的插入反应。

碳烯化物也可以是被金属络合物稳定化的碳烯。在反应时并没有碳烯游离出来。这类碳烯化物也称碳烯络合物。例如,羰基铬络合物(Ⅰ)与(E)-丁烯酸甲酯(Ⅱ)反应,生成环丙烷衍生物。其中(Ⅰ)就是碳烯络合物,反应过程提供了甲氧基苯基碳烯 $\left(\begin{array}{c}CH_3O \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad C: \\ \quad\diagup \\ Ph\end{array}\right)$,经与(Ⅱ)中的双键进行加成反应而得产物:



(27) **氮烯** nitrene

亦称氮宾或乃春。与碳烯类似,氮烯是一价氮的中性活性中间体。在氮烯中,氮原子含六个价电子,两个电子参与形成一个 σ 键,两个是未共用电子

对，它们定域在氮原子的一个轨道上，还有两个电子是未成键的。氮烯的通式以 R$\ddot{N}$:表示，R代表氢原子、卤素、烷基、芳基、酰基或磺酰基等。例如：



氮烯中，两个未成键的电子以两种不同的状态存在：一种是单线态，一种是三线态。分别见有关词条。

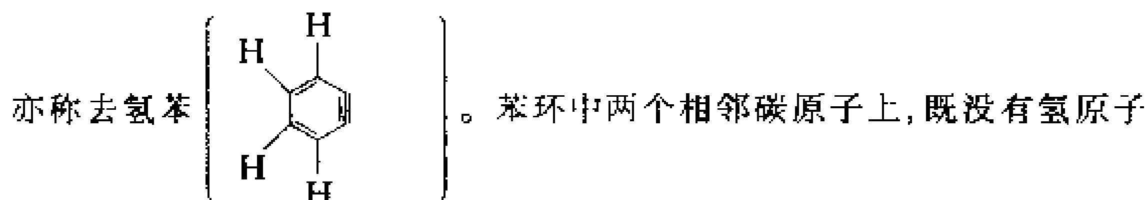
(28) 单线态氮烯 singlet state nitrene

在氮烯的氮原子上，两个未成键的电子处于同一轨道，且自旋相反的称为单线态氮烯。通式为：R—$\ddot{N}$:↑↓。它的能量比三线态高，只有少数氮烯如 R_2N—$\ddot{N}$:↑↓的基态才是单线态。单线态氮烯的氮原子具有空轨道，因而在反应中表现为亲电性。

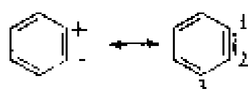
(29) 三线态氮烯 triplet state nitrene

在氮烯的氮原子上，两个未成键的电子分别处于两个轨道上，且自旋相同的称为三线态氮烯。通式为：R—N̤·↑。大多数氮烯的基态为三线态。三线态氮烯在反应中表现的特性与双自由基相似。

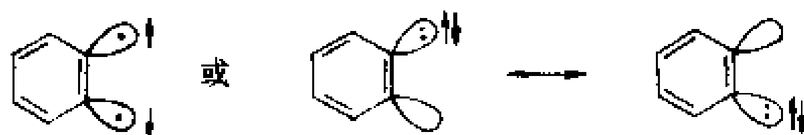
(30) 苯炔 benzyne



亦称去氢苯（ ）。苯环中两个相邻碳原子上，既没有氢原子也没有其它取代基，剩下的两个轨道被两个电子占据。这种电中性的活性中间体称为苯炔。其共振结构式如下：



关于苯炔的结构，一般认为上述"去氢"的两个碳原子（即上图中1，2位碳原子）仍保持 sp^2 杂化，两个 sp^2 杂化轨道侧面重叠形成了一个"新键"。由于重叠较少，因而苯炔很活泼。两个未成键电子处于原来的 sp^2 杂化轨道上，且自旋相反，即苯炔的基态是单线态。其结构如下图所示：

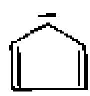


在反应中，苯炔具有亲电性。

(31) 芳炔 aryne

在含苯环或非苯芳环体系中，也能生成苯炔类似物(见苯炔词条)。这类与苯炔类似结构特点的中性活性中间体称为芳炔。例如：



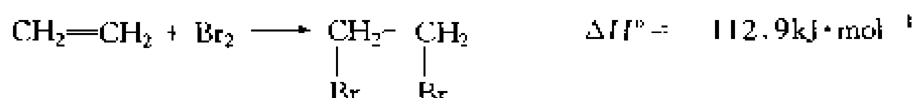



去氢萘　　2,3－去氢吡啶　2,3－去氢苯并呋喃　去氢环戊二烯基负离子

(八) 热力学、动力学和介质效应

(1) 反应热 reaction heat

化学反应中吸收或放出的热称为反应的热效应或反应热。化学反应多数是在恒压条件下进行，因而一般反应热是指恒压条件下的热效应。恒压条件下反应热在数值上等于反应体系的焓变，以 ΔH 表示。$\Delta H<0$ 为放热反应，$\Delta H>0$ 为吸热反应。反应热的大小与反应物和产物有关。通常可由产物和反应物形成的新键和断裂的旧键的键能近似计算。例如：



$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH_2} \qquad \Delta H^\circ = -112.9kJ\cdot mol^{-1}$$

反应中断裂 C═C 中一个 π 键　　$\Delta H_1^\circ = +263.6kJ\cdot mol^{-1}$

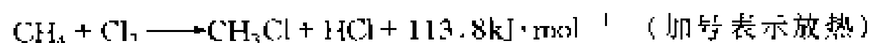
断裂一个 Br—Br σ 键　　$\Delta H_2^\circ = +192.5kJ\cdot mol^{-1}$

生成二个 C—Br σ 键　　$\Delta H_3^\circ = -(2\times 284.5)kJ\cdot mol^{-1}$

反应的热效应 $\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -112.9kJ\cdot mol^{-1}$

(2) 放热反应 exothermal reaction

在化学反应过程中，放出热量的反应称为放热反应。即产物焓小于反应物焓，也就是 $\Delta H<0$。在热化学方程式中，反应热可表示如下。例如：

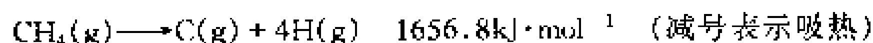


$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl + 113.8kJ\cdot mol^{-1}$$ (加号表示放热)

或写为：$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl \qquad \Delta H^\circ = -113.8kJ\cdot mol^{-1}$

(3) 吸热反应 endothermal reaction

在化学反应过程中，吸收热量的反应称为吸热反应。即产物焓大于反应物焓，也就是 $\Delta H>0$。在热化学方程式中，反应热可表示如下。例如：

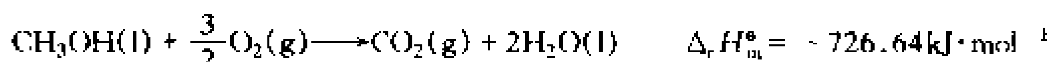


$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g) - 1656.8kJ\cdot mol^{-1}$$ (减号表示吸热)

或写为：$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g) \qquad \Delta H^\circ = +1656.8kJ \cdot mol^{-1}$

(4) 燃烧热 combustion heat

1mol 纯物质完全燃烧生成稳定的氧化物或单质[如 $CO_2(g)$, $H_2O(l)$, $N_2(g)$ 等]时，所放出的热量称为该物质的燃烧热，也称燃烧焓。在 25℃, 0.1MPa 下的燃烧热称为标准燃烧热，以 $\Delta_c H_m^\circ$ 表示，单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$。例如：



$$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta_r H_m^\circ = -726.64kJ \cdot mol^{-1}$$

燃烧热的大小反映分子能量的高低，对有机化合物的相对稳定性可提供有价值的资料。例如，相邻的两个直链烷烃的燃烧热差值，相当于一个 CH_2 构造单元的燃烧热(其值为 $659kJ \cdot mol^{-1}$)；而环丙烷和环丁烷分子中，每一个 CH_2 构造单元的燃烧热值为 $697kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $680kJ \cdot mol^{-1}$。这表明：直链烷烃比环丙烷和环丁烷稳定，环丁烷又比环丙烷稳定。燃烧热还可用于计算生成热和反应热。

(5) 氢化热 heat of hydrogenation

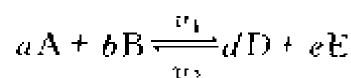
1 mol 烯烃催化氢化生成烷烃时，放出的热量称为烯烃的氢化热。以 ΔH° 表示，单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$。烯烃氢化热的大小反映烯烃分子能量的高低，氢化热数值愈小，烯烃愈稳定。例如，乙烯的氢化热是 $137kJ \cdot mol^{-1}$，四甲基乙烯的氢化热是 $111kJ \cdot mol^{-1}$，后者比前者稳定。在烯烃的顺反异构中，顺式能量高于反式。例如 4,4-二甲基-2-戊烯的顺式异构体比反式异构体能量高 $15.9kJ \cdot mol^{-1}$。对其它不饱和烃，氢化热对其相对稳定性同样可提供有价值的资料。例如，苯的氢化热是 $208kJ \cdot mol^{-1}$，它相当于有三个双键，但氢化热大大低于乙烯氢化热的 3 倍，说明苯是相当稳定的。

(6) 生成热 formation heat

由元素的稳定单质生成 1 mol 化合物时的热效应称为该物质的生成热，也称生成焓。生成反应通常是指在 25℃, 0.1MPa 下进行的，这时的生成热称为标准生成热，以 $\Delta_f H_m^\circ$ 表示，单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$。生成热也是衡量化合物热稳定性的重要物理量之一，$\Delta_f H_m^\circ$ 值愈负，化合物愈稳定。

(7) 平衡常数 equilibrium constant

在可逆反应中，正反应和逆反应速率常数之比称为平衡常数，以 K 表示。在下列的化学平衡中：



$$aA + bB \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} dD + eE$$

正反应速率 $v_1 = k_1[A]^a[B]^b$；逆反应速率 $v_2 = k_2[D]^d[E]^e$。达到平衡时，即 $v_1 = v_2$，可得出下式：

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$$

式中 K 为平衡常数；[A]，[B]，[D]，[E]分别代表反应物 A，B 和产物 D，E 的浓度。K 用以衡量反应趋势和反应限度，K 值愈大，正反应占优势，产物的生成量越多。K 与反应速率和反应机理无关。

(8) 反应速率 reaction rate

亦称反应速度。通常用单位时间内任一个反应物或生成物浓度的变化率表示。例如在反应



$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$$

中，反应速率 v 可表示为 $d[A]/dt$（或 $d[B]/dt$，$d[D]/dt$，$d[E]/dt$），单位是 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$；方括号表示浓度，单位是 $mol \cdot m^{-3}$；t 表示时间，单位是 s。在气体反应中压力的变化、变旋光反应中比旋光度的变化也可用来表示反应速率。

(9) 速率常数 velocity constant

在速率方程（$v_A = -d[A]/dt = k[A]^a[B]^b$）中的比例常数 k 称为速率常数，或反应比速。温度一定，速率常数为一定值，与反应物浓度无关。速率常数代表各反应物浓度均为 1 $mol \cdot m^{-3}$时的反应速率。用速率常数 k 来比较反应进行的快慢，比用反应速率更为方便。

(10) 反应级数 reaction order

速率方程中反应物浓度的指数表示反应级数。对于基元反应，速率方程中反应物浓度的指数与计量反应方程式中反应物的计量数一样，可以根据计量反应方程式直接写出速率方程，并根据速率方程确定反应级数。总级数为速率方程中各浓度项指数的总和。例如单分子反应 $A \rightarrow B + \cdots$，速率方程为 $v_A = k[A]$，浓度指数是 1，即一级反应。双分子反应 $A + B \rightarrow C + \cdots$（或 $A + A \rightarrow C + \cdots$），速率方程为 $v_A = k[A][B]$（或 $v_A = k[A]^2$），浓度指数是 2，即二级反应。某些光化学反应的速率方程为 $v_A = k[A]^0$，即零级反应。反应级数可以帮助考证反应机理。对于非基元反应，反应级数不一定等于反应式中各反应物计量数，而是通过实验来确定。如果知道反应机理，则可分步按基元反应确定其反应速率方程和反应级数。反应级数可以是整数、分数，也可以是零或负数。

(11) 相对速率 relative rate

在相同条件下，同一化合物与不同试剂作用或不同化合物与同一试剂作

用的速率常数之比称为相对速率。它是化合物相对活性的表征。例如，硝基苯和苯分别进行一元溴代反应，其相对速率为 1.8×10^{-5}，也就是苯一元溴代活性比硝基苯大 5.6×10^{4} 倍。异丁烷在 25℃，分别进行氯代和溴代时，叔氢原子被取代的相对速率为 3.13×10^{-3}，也就是异丁烷分子中叔氢原子被溴代比被氯代活性大 3.2×10^{2} 倍。相对速率也可用以说明化合物分子中，不同位置（如甲苯中甲基的邻、间、对位，烷烃分子中伯、仲、叔氢等）上的相对反应活性。例如，甲苯在 $CH_3Br-AlBr_3$ 作用下生成甲基化产物，邻位和对位取代的相对速率为 1.9，也就是邻位取代活性大于对位取代活性。

(12) 分速度因数 partial rate factor

分速度因数是定量表示定位效应的一种方法。它是一取代苯进行再取代时，在其一个位置上取代的速度与苯的一个位置上进行取代的速度之比。通过下式可算出每一个位置的分速度因数 f：

$$f=\frac{(6)(k_{PhY})(Z)}{(y)(k_{PhH})}$$

式中 k_{PhY} 和 k_{PhH} 分别代表一取代苯和苯的总速率常数，Z 代表邻、间、对位产物的百分比，y 代表邻、间、对位可取代的位置数（分别为 2，2，1），6 是苯可取代的位置数。以苯的六个位置中的一个位置为单位（即 $f_H=1$），分速度因数就是衡量取代苯某一位置反应活性的数值。当取代苯某一位置分速度因数大于 1 时，该位置取代活性大于苯；分速度因数小于 1 时，取代活性小于苯。

分速度因数的使用，不仅对定位效应给出更精确的表示，同时，通过不同反应物与相同亲电试剂作用（如甲苯和氯苯的硝化）得到的分速度因数（见表Ⅰ）了解反应物选择性，通过同一反应物与不同亲电试剂作用（如甲苯的硝化、磺化及溴化）得到的分速度因数（见表Ⅱ）可了解位置选择性。

表 1

反应物	分速度因数		
	f_o	f_m	f_p
甲苯	38.9	1.3	45.7
氯苯	0.03	0.0009	0.14

表中甲苯和氯苯分速度因数不同表示了反应物选择性。反应物选择性高时，通常间位和对位分速度因数差值的绝对值比较大。

表 II

试剂及条件	分速度因数		
	f_o	f_m	f_p
$HNO_3 \cdot H_2SO_4$, 0.5℃	42.3	2.6	60
14.8mol·L^{-1} H_2SO_4, 25℃	63.4	5.7	258
Br_2, HOAc, H_2O, 25℃	600	5.5	2420

通常位置选择性和反应物选择性是密切相关的。

(13) Arrhenius 方程

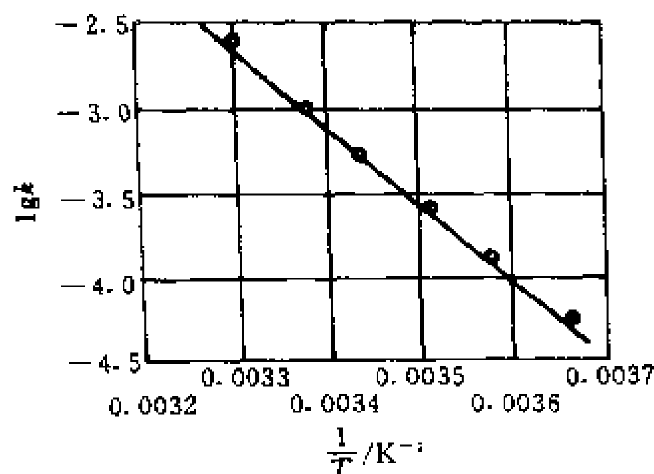
Arrhenius S A 根据实验结果，推导出一个温度和反应速率关系的经验式：$k = Ae^{-E_a/RT}$，即称为 Arrhenius 方程。式中 k 为速率常数，R 为气体常数，T 为绝对温度，活化能 E_a 和指数前因子 A（或称频率因子）为经验常数。方程的对数形式为：

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad ①$$

或

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

以 $\ln k$（或 $\lg k$）对 $\frac{1}{T}$ 做图（见下图），可得一直线，由直线斜率（$-E_a/2.303R$）可以求出 E_a。通常反应的活化能就是通过测定不同温度时的反应速率常数经做图、计算得到的。



lg$k$ - 1/T 直线关系

将方程①微分得：

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2}$$ ②

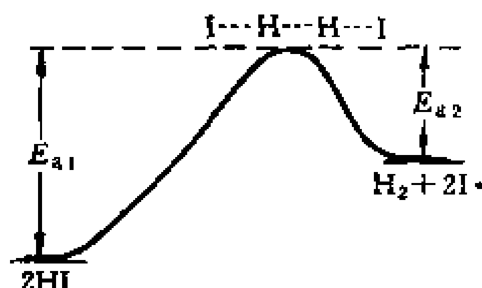
②式表明 $\ln k$ 随 T 的变化率与 E_a 成正比，即活化能越高的反应，温度升高，反应速率增加越快，也即活化能越高的反应，其速率对温度越敏感。若同时存在几个反应，则高温对活化能高的反应有利，低温时对活化能低的反应有利。生产上常用这个道理来选择适宜的温度加速主反应，抑制副反应。

(14) 活化能 energy of activation

活化分子的平均能量(E^*)与全部反应物分子平均能量(E)之差称为活化能(E_a)。即 Arrhenius 活化能。

$$E_a=E^*-E$$

其物理意义随不同理论有不同解释。碰撞理论认为：活化能是普通分子变成活化分子至少需要吸收的能量。过渡态理论认为：过渡态较反应物高出的能量称活化能。例如，基元反应 $2HI \rightleftharpoons H_2+2I\cdot$，其正、逆反应活化能 E_{a1}、E_{a2} 的示意图如下：



在常温下，$E_a<40\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 的反应，其速率很快；$E_a>120\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 的反应，其速率相当慢。对于非基元反应的活化能或表观活化能为组成该非基元反应的各基元反应活化能的代数和。

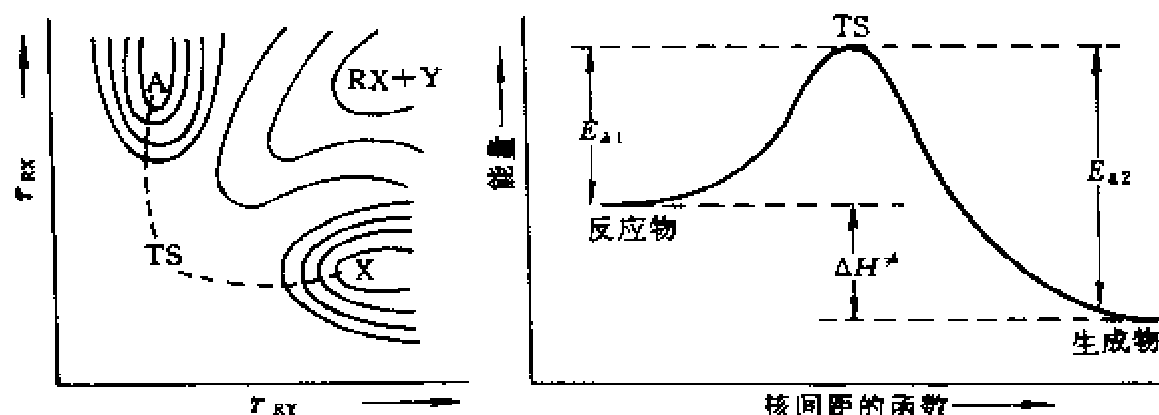
(15) 碰撞理论 collision theory

说明反应速率及其影响因素的理论之一。以双分子基元反应为例，碰撞理论认为：分子必须经过碰撞过程才能发生反应，其中只有分子相对碰撞能量等于或超过活化能数值时，才会发生化学反应。这种碰撞称为有效碰撞。发生有效碰撞的分子称为活化分子。活化分子比一般分子的能量高，有效碰撞越多(即活化分子越多)反应速率越大。此理论主要用于气相反应，对于大多数是液相的有机反应是不适用的。

(16) 过渡态理论 transition state theory

又称活化络合物理论。它是以反应速率常数与温度之间的关系为基础，内容是：反应物在相互接近过程中，形成一种位能比反应物和生成物的位能都

高的过渡态(见过渡态词条)或活化络合物,这种状态极不稳定,可以分解为原始的反应物,也可以分解生成产物。例如,在 RX + Y→RY + X 的反应体系中,始态→过渡态→终态(即 RX + Y→[Y…R…X]→RY + X)过程的能量变化,可用三维位能面图(Ⅰ)和二维图(Ⅱ)表示。图(Ⅰ)中始态(A)和终态(X)分别处于位能较低的凹处,过渡态(TS)处于位能较高的凸处。如果反应由始态到终态有多种可能的途径(也即有多个过渡态),主要生成物一定是沿能量最低的过渡态形成。



(Ⅰ) 反应 RX + Y ⟶ RY + X 的位能面(A 表示反应的开始,TS 表示过渡状态,X 表示反应的终了)

(Ⅱ) 在化学反应里位能的改变

(17) 活化自由能 free energy of activation

也称标准活化自由能,即活化 Gibbs 自由能。在活化络合物理论中,由反应物形成活化络合物(过渡态)过程标准 Gibbs 自由能的改变量称为活化自由能。用符号 $\Delta G^{\circ}_{\neq}$ 表示,单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$。在常压下,溶液中的反应活化自由能和 Arrhenius 活化能(E_a)的关系可用下式表示:

$$\Delta G^{\circ}_{\neq} = \Delta H^{\circ}_{\neq} - T\Delta S^{\circ}_{\neq}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\neq} = E_a - RT$$

式中 $\Delta H^{\circ}_{\neq}$ 为标准活化焓,$\Delta S^{\circ}_{\neq}$ 为标准活化熵,T 为绝对温度,R 为气体常数。

(18) 活化焓 activation enthalpy

在活化络合物理论中,由反应物形成活化络合物(过渡态)过程标准焓的改变量称为活化焓。用符号 $\Delta H^{\circ}_{\neq}$ 表示,单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$。常压下,溶液中的反应活化焓和 Arrhenius 活化能(E_a)的关系如下式:

$$\Delta H^{\circ}_{\neq} = E_a - RT$$

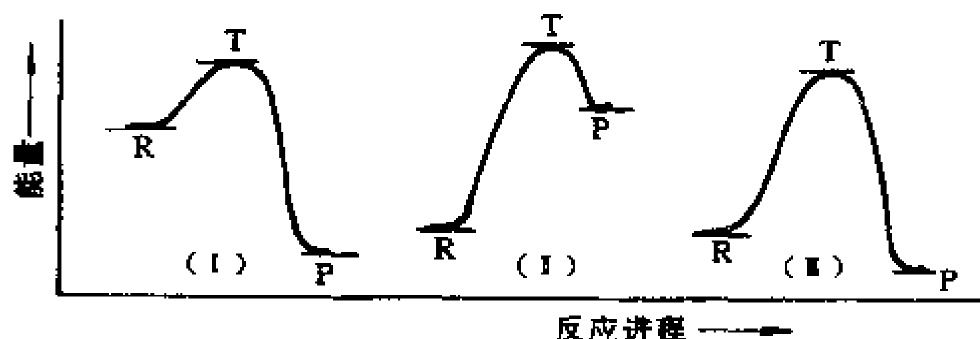
式中 R 为气体常数，T 为绝对温度。在 25°C 时，E_a 和 $\Delta H^{\ominus}_{\neq}$ 间的差是 2.51 $kJ \cdot mol^{-1}$ 左右。

(19) 活化熵 activation entropy

在活化络合物理论中，由反应物形成活化络合物(过渡态)过程标准熵的改变量称为活化熵。用符号 $\Delta S^{\ominus}_{\neq}$ 表示，单位是 $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

(20) Hammond 假定

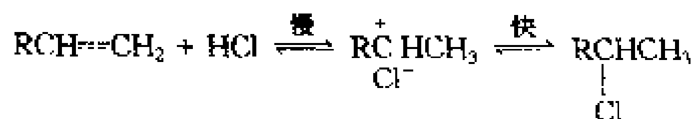
Hammond 假定是有关过渡态结构的论述。其内容是：在反应进程中，过渡态的结构与其在能量上相近的反应物分子或产物分子的结构近似。在一步反应中，反应过程能量变化只涉及反应物 R、过渡态 T 及产物 P，可能有下图所示的三种情况：



(Ⅰ)是具有低活化能的放热反应，过渡态与反应物能量比较接近，即只需较小的结构改变就能实现 R 和 T 的相互转变，因此在(Ⅰ)情况中，T 在结构上与 R 相似。(Ⅱ)是具有高活化能的吸热反应，同上推理，T 在结构上与 P 相似。(Ⅲ)中 T 的能量比 R 和 P 高很多，因此 R 和 P 都不能作为 T 结构的模型。对于多步反应，其过程涉及反应物、过渡态$_1$、活性中间体、过渡态$_2$、产物，由于过渡态和活性中间体能量相差不大，它们之间的相互转化只涉及结构上很小程度的改变，因而可以用活性中间体代替过渡态讨论与过渡态结构有关的反应问题。

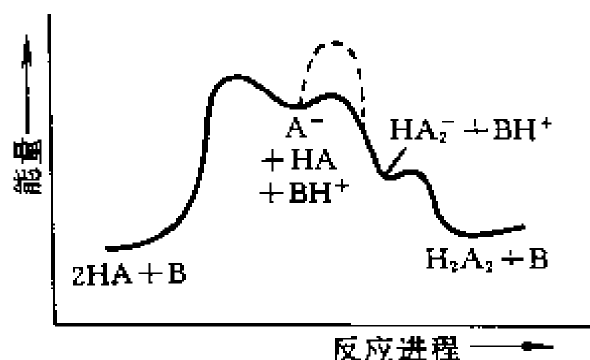
(21) 微观可逆性原理 principle of microscopic reversibility

在相同条件下，正反应和逆反应具有相同的反应路线即微观可逆性原理。由此原理得出两个对推断反应机理非常有用的规则：①正反应和逆反应的途径、过渡态和活性中间体均相同；②正反应和逆反应具有相同的速率控制步骤。例如，在一定条件下，烯烃与氯化氢加成反应的速率控制步骤是烯烃质子化生成碳正离子，在相同条件下，逆反应的速率控制步骤也是这一步。



$$RCH{=}CH_2 + HCl \underset{}{\overset{慢}{\rightleftharpoons}} R\overset{+}{C}HCH_3\ Cl^- \overset{快}{\rightleftharpoons} RCHCH_3(Cl)$$

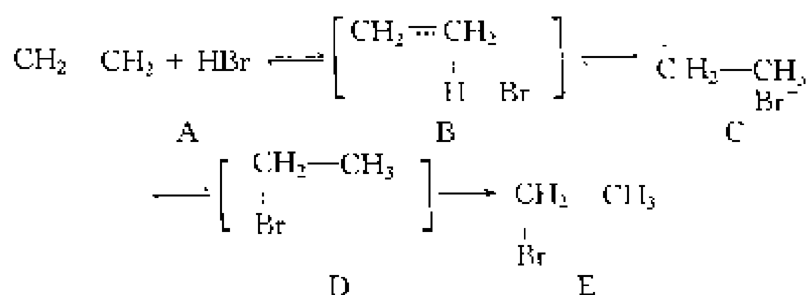
利用此原理，可通过研究逆反应来推断正反应的机理。例如，在碱催化下，乙醛缩合为羟醛或丙酮缩合为二丙酮醇的反应均为可逆反应。两者的机理几乎是相同的。这个结果的得出就是乙醛缩合的正反应和丙酮缩合的逆反应，再根据微观可逆性原理，推断两者相应逆过程机理得出的。两者的区别在于：活性中间体——碳负离子所需越过的能垒高度不同(见下图)



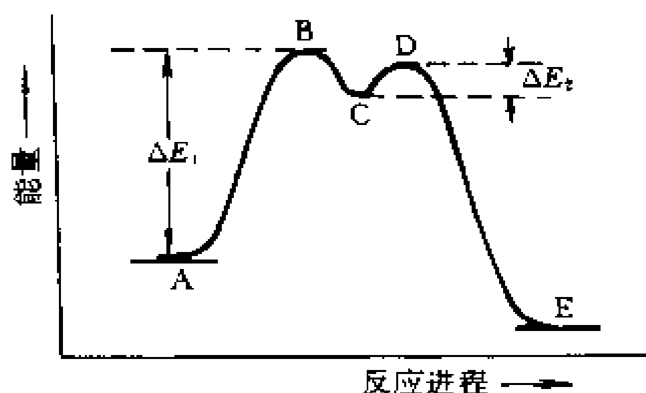
乙醛缩合及丙酮缩合的自由能图

(22) 速率控制步骤 rate determing step

在一个多步化学反应中，每一步的反应速率一般是不相同的，其中过渡态能量最高的一步，活化能最大，反应速率最小，这一步将决定总的反应速率，把这一步称为速率控制步骤。例如，乙烯与 HBr 的加成反应：



其能量变化图如下：

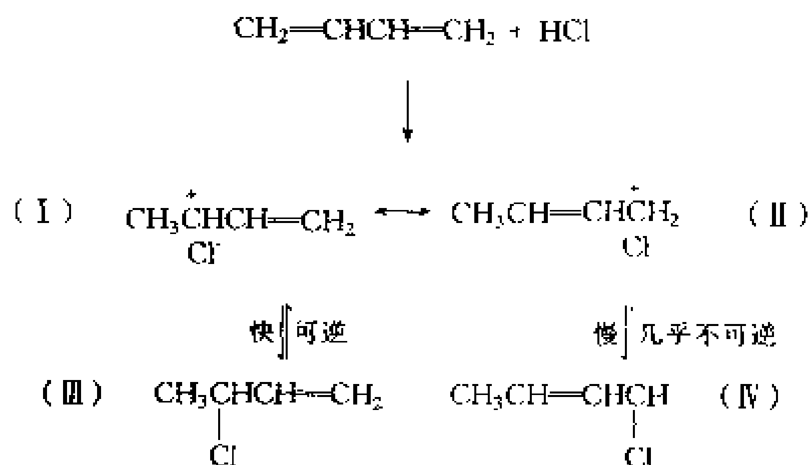


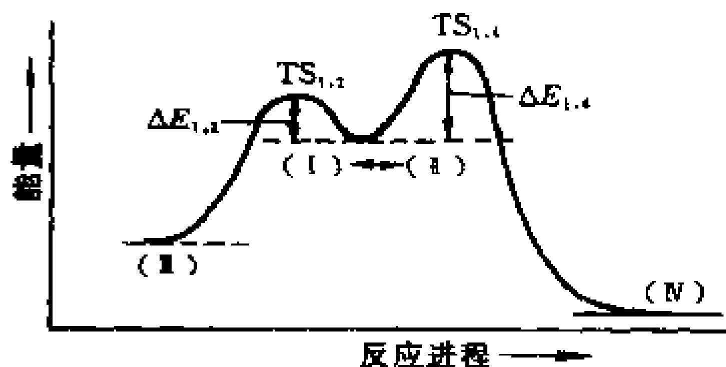
图中 ΔE_1 和 ΔE_2 分别代表第一步和第二步的活化能，$\Delta E_1 > \Delta E_2$，故第一步

反应是慢步骤．也就是在整个加成反应过程中，生成活性中间体——碳正离子这一步是速率控制步骤。

(23) 动力学控制与热力学控制 kinetic control and thermodynamic control

有机反应沿着不同的进程必然得到不同的产物．若产物量取决于反应速率者称为动力学控制或速率控制．若产物是根据热力学平衡得到者称为热力学控制或平衡控制。对于两个相互竞争的不可逆反应，主要产物是动力学控制的产物。如在极性溶剂中，丙烯与溴化氢的加成反应进程中，活性中间体 $CH_3\overset{+}{C}HCH_3$ 比 $CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ 能量低，因而生成 2－溴丙烷的速率大于生成 1－溴丙烷的速率，前者是主要产物。对于两个相互竞争的可逆反应，在平衡建立前，产物仍为动力学控制，达到平衡时，能量较低、稳定性较大的产物量较多，即为热力学控制。例如，1，3－丁二烯与氯化氢的加成反应，1，2－加成产物是动力学控制的产物，1，4－加成产物是热力学控制的产物。其反应式和生成 1，2－及 1，4－产物的能量变化图如下：





此类可逆反应的产物比例可通过控制反应条件(如温度、时间、溶剂等)实现。图中 $\Delta E_{1,4} > \Delta E_{1,2}$，因而一般在较高温度、长时间反应有利于热力学控制的

产物——例中的1,4-加成产物。甲苯磺化时邻、对位取代的比例，萘磺化时α-，β-异构体的比例亦属此类反应。

在有机化学反应中，绝大多数反应是受动力学控制的。

(24) 同位素效应 isotop effect

同一元素的同位素具有相似的化学性质，能发生相同的化学反应，但反应速率不同，这种现象称为同位素效应。同位素效应包括动力学同位素效应和溶剂同位素效应两类。

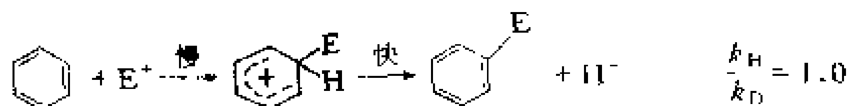
①动力学同位素效应，也称反应物同位素效应，是指反应物被同位素取代后，由于零点能改变而引起的速率变化。是研究反应机理及过渡态最有用的方法之一。一般用氘(D)代替氢来测定动力学同位素效应。由于氘的质量比氢大，因而 C—H 反应速率大于 C—D 反应速率。动力学同位素效应可表示如下：

$$\text{动力学同位素效应}=\frac{k_H}{k_D}\approx 5\sim 8$$

动力学同位素效应通常有两种：ⓐ一级同位素效应，即在反应进行时，发生断裂键上的同位素取代效应。ⓑ二级同位素效应，即在反应进行时不发生断裂键上的同位素取代。例如，碱催化的2-苯基-1-溴乙烷的消除反应的同位素效应很强($k_H/k_D=7.1$)，这表明在过渡态中 C—H 键几乎完全断裂：



而绝大多数的芳香取代反应中没有一级动力学同位素效应，这就说明速率控制步骤中，没有 C—H 键断裂，因而反应中至少存在一个活性中间体：



②溶剂同位素效应主要是比较反应物在 D_2O 和 H_2O 中的反应速率，多用于研究酸碱催化反应和判断速率控制步骤前有无涉及质子迁移的快速平衡。溶剂同位素效应(k_{H_2O}/k_{D_2O})的范围为0.5~6，常见的范围为1.5~2.8之间。

(25) 取代基效应 substitute group effect

由于取代基的引入，母体化合物性质发生变化的现象称为取代基效应。取代基效应不仅存在于取代基和与其直接结合的原子间，也影响着分子中不直接结合的部位。这种影响是通过σ键传递的吸电子或供电子诱导效应，通过π键传递的吸电子或供电子共轭效应，通过空间传递的电子效应(场效应)

和由于取代基体积的大小、形状引起的空间效应(亦称立体效应)。举例如下。

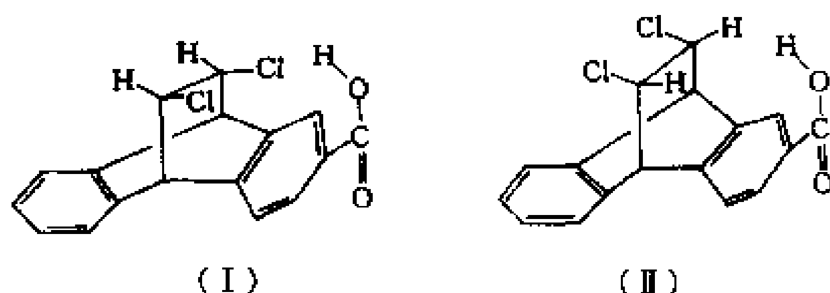
①取代基对饱和一元羧酸酸性的影响是诱导效应的作用,吸电子基使酸性增强,供电子基使酸性减弱。下表列出某些乙酸及 α－取代乙酸的 pK_a 值。

羧酸	CH_3CH_2COOH	CH_3COOH	$ClCH_2COOH$	O_2NCH_2COOH
pK_a	4.88	4.76	2.86	1.68

②苯环原有取代基对新进入苯环取代基位置的指定作用(以邻、间、对位异构体分布百分数表示)和对亲电取代反应活性的影响(以相对速率表示)是诱导效应和共轭效应两者综合作用的结果。举例如下表所示:

取代苯	一元取代相对速率(与苯比较,苯定为1)	异构体分布/%			取代基主要进入位置
		o－	*m*－	*p*－	
$PhCH_3$	24.45(活化)	59	4	37	*o*－,*p*
PhCl	0.15(钝化)	30	-	70	*o*－,*p*－
$PhNO_2$	6×10^{-8}(钝化)	6	92	2	*m*

③场效应:如对化合物酸性的影响只是因空间距离远近的差异(化合物Ⅰ和Ⅱ互为立体异构体)。经实验测定 $pK_{a(\mathrm{I})} > pK_{a(\mathrm{II})}$,说明场效应的作用。



(Ⅰ)　　　　(Ⅱ)

大部分化合物分子中的场效应和诱导效应是同时且在同一方向起作用。因此,常把上述两种效应总称极性效应。

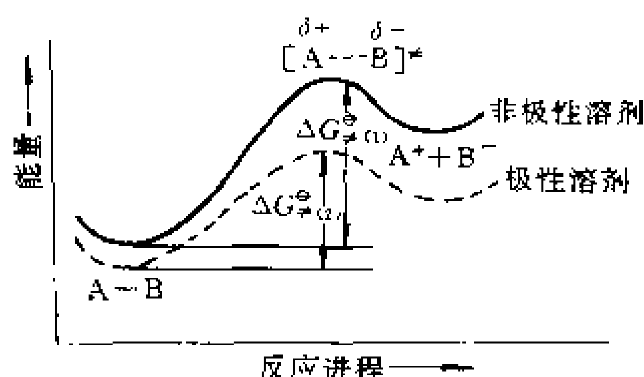
④空间效应:如苯环或稠环化合物同环二元取代时,原有取代基体积大小对二取代产物的邻、对位比例有显著影响就表现了空间效应的作用。例如下列化合物的一元硝化:

化合物	邻位/%	对位/%
$PhCH_3$	58	37
$PhC(CH_3)_3$	16	73

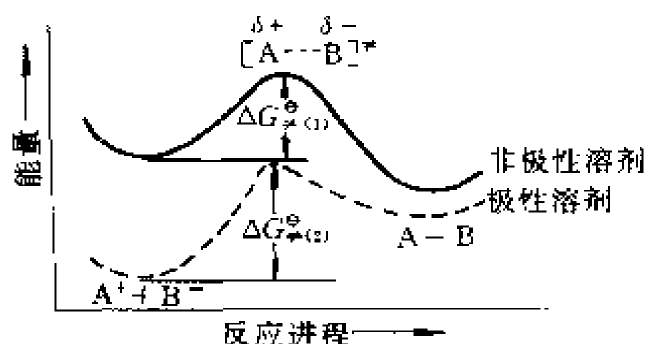
又如,许多2,6位二取代苯甲酸由于空间效应难于酯化。

(26) 溶剂效应 solvent effect

溶剂对反应速率、化学平衡以及反应机理的影响称为溶剂效应。溶剂效应主要由溶剂的极性以及氢键、酸碱性等产生作用。如对反应速率的影响取决于溶剂对过渡态及反应物的作用情况，若过渡态极性比反应物大，则极性溶剂对过渡态稳定作用大于对反应物的稳定作用(即过渡态效应占优势)，因而，增加溶剂极性，反应速率加快(如图Ⅰ)。反之，溶剂极性减小，反应减速(如图Ⅱ)。溶剂极性增加，对消除反应来说，有利于 E1 和 E1cB 机理。质子溶剂常以氢键与反应物分子缔合或形成𬭩离子，促进极性分子形成活性中间体，促进离子型反应。



(Ⅰ)过渡态效应占优势时，溶剂极性对反应速率的影响



(Ⅱ)基态效应占优势时，溶剂极性对反应速率的影响

(27) 介电常数 dielectric constant

介电常数是物质相对于真空来说增加电容器电容能力的度量。介电常数随分子偶极矩和可极化性的增大而增大。在化学中，介电常数是溶剂的一个重要性质，它表征溶剂对溶质分子溶剂化以及隔开离子的能力。介电常数大的溶剂，有较大隔开离子的能力，同时也具有较强的溶剂化能力。介电常数用 ε 表示，一些常用溶剂的介电常数见下表：

非质子溶剂				质子溶剂			
非极性		极性		非极性		极性	
C_6H_{12}	1.9	CH_3COCH_3	20.70	CH_3COOH	6.15	CH_3CH_2OH	24.55
CCl_4	2.2 (20℃)	C_6H_5—NO_2	35	C_6H_5—OH	9.78 (60℃)	CH_3OH	32.7
$C_4H_8O_2$	2.2	$HCON(CH_3)_2$	36.71	$CH_3(CH_2)_5OH$	13.3	HCOOH	58.5 (16℃)
C_6H_6	2.28	CH_3NO_2	36.87 (30℃)			H_2O	78.5
$(C_2H_5)_2O$	4.34 (20℃)	CH_3CN	37.50 (20℃)				
$CHCl_3$	4.8	$(CH_3)_2SO$	46.68				

(28) 极性和非极性溶剂 polar and nonpolar solvent

溶剂是极性的、还是非极性的,还没有一个公认的、确切的定义。一般是将溶剂的极性与溶剂的介电常数(ε)联系在一起,而不是以偶极矩作为判据。按照ε的大小可把溶剂分为极性溶剂和非极性溶剂两类。溶剂的 $\varepsilon > 15$ 的称为极性溶剂,如丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、水、乙醇等;$\varepsilon < 15$ 的称为非极性溶剂,如醋酸、四氯化碳、环己烷等(见介电常数词条)。根据ε的定义,正、负离子在溶剂中的静电引力与溶剂的ε成反比,即ε越大,引力越小;ε越小,引力越大。因此,极性大的溶剂有利于溶剂的电离。

(29) 质子和非质子溶剂 protonic and nonprotonic solvent

根据溶剂分子是不是氢键给体,可把溶剂分为质子溶剂和非质子溶剂两类。溶剂分子中有可以作为氢键给体的 O—H 键或 N—H 键的,称为质子溶剂,没有的则称为非质子溶剂。在质子溶剂分子中,O—H 键和 N—H 键中的"O"和"N"原子都具有未共用电子对,因而质子溶剂既是氢键的给体,又是氢键的受体,例如水($H\ddot{O}H$)、乙醇($CH_3CH_2\ddot{O}H$)、甲胺($CH_3\ddot{N}H_2$)等。非质子溶剂不是氢键的给体,但其中有些是氢键的受体,如丙酮$\left(\begin{matrix}CH_3CCH_3\\ \|\\ :O:\end{matrix}\right)$、N,N-二甲基甲酰胺$\left(\begin{matrix}HCN(CH_3)_2\\ \|\\ :O:\end{matrix}\right)$等,有些也不是氢键受体,如正己烷($CH_3(CH_2)_4CH_3$)、苯(PhH)等。

质子溶剂是氢键给体，对离子比对分子具有更强的溶剂化能力，特别是通过氢键对负离子能发生较强的溶剂化，使负离子的活性降低。非质子溶剂不是氢键给体，负离子被溶剂化程度就很小，活性降低也就很小。例如，在 0℃ 时，CH_3I 与 N_3^- 离子的 S_N2 反应，若将极性质子溶剂 CH_3OH 换成极性非质子溶剂 $(CH_3)_2SO$，反应速率可增大 4.5×10^4 倍。

(30) Hammett 方程

Hammett 方程是表示分子结构与化学活性间的定量关系式之一。Hammett在实验测定基础上指出，间位和对位取代苯衍生物发生反应时，取代基对反应速率常数或平衡常数的影响可用下式表示：

$$\lg\frac{k}{k_0}=\sigma\rho \qquad 或 \qquad \lg\frac{K}{K_0}=\sigma\rho$$

式中 k 和 k_0（或 K 和 K_0）分别为取代和没有取代苯的反应速率常数（或平衡常数）；σ 为取代基常数，定量地表示取代基的极性效应，它与取代基的结构及位置有关，而与反应类型和条件无关；ρ 为反应常数，是反应对取代基极性效应敏感性的定量尺度，与反应特性和条件有关。通常选择苯甲酸在 25℃、水溶液中的电离为标准反应，并设定 ρ 值为 1，这样，Hammett 方程简化为：

$$\lg\frac{k}{k_0}=\sigma$$

常见的取代基常数 σ 和反应常数 ρ 分别列在表Ⅰ和表Ⅱ中。表中 σ 为正值是吸电基，σ 为负值是供电基。

表Ⅰ　常见取代基常数 σ

取代基	$\sigma_{间}$	$\sigma_{对}$	取代基	$\sigma_{间}$	$\sigma_{对}$
NH_2	−0.16	−0.66	F	+0.337	+0.062
$N(CH_3)_2$	−0.21	−0.83	Cl	+0.373	+0.227
OH	+0.12	−0.37	Br	+0.391	+0.232
OCH_3	+0.115	−0.268	I	+0.352	+0.276
OPh	+0.25	−0.32	$COCH_3$	+0.376	+0.502
$C(CH_3)_3$	−0.10	−0.20	CF_3	+0.43	+0.54
CH_3	−0.069	−0.170	CN	+0.56	+0.66
H	0	0	NO_2	+0.71	+0.778

B

表Ⅱ　常见反应常数 ρ

反　　　　应	ρ
$ArCOOH \rightleftharpoons ArCOO^- + H^+ (H_2O)$	+1.00
$ArCOOEt + OH^- \longrightarrow ArCOO^- + EtOH$	+2.61
$ArCHO + HCN \rightleftharpoons ArC(H)(CN)OH (EtOH)$	+1.49
$ArCH_2Cl + H_2O \longrightarrow ArCH_2OH + HCl$	-1.31
$ArC(CH_3)_2Cl + H_2O \longrightarrow ArC(CH_3)_2OH + HCl$	4.48

表中 ρ 为正值时，反应被吸电基加速；ρ 为负值时，反应被供电基加速。ρ 等于或接近零时，取代基对反应影响不大。

Hammett 方程不适用于邻位取代苯衍生物。

(31) Taft 方程

脂肪族化合物和邻位取代的芳香族化合物由于存在空间效应，一般不符合 Hammett 方程。Taft 提出了一个考虑空间效应影响的公式，即 Taft 方程：

$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma^* \rho^* + SE_S$$

式中 σ^* 为取代基极性效应常数，它反映取代基诱导稳定正离子的能力；ρ^* 为反应常数，是衡量一个特定反应对诱导效应的反映；S 为反应对空间效应敏感性的常数；E_S 为空间指数，表示各基团相对于甲基的空间效应；k_0 为母体化合物的速率常数；k 为引入取代基后化合物的速率常数。Taft 从取代基(R)对 RCOOR′在酸或碱催化下水解速率常数的影响，得到了取代基常数 σ^*，并从碱性水解得到空间指数 E_S。脂肪族体系一些取代基的空间指数和极性效应常数列在下表中。

脂肪族体系一些取代基的空间指数和极性效应常数[*]

取代基	E_S	σ^*	取代基	E_S	σ^*
H	+1.24	+0.49	$ClCH_2$	-0.24	+1.05
CH_3	0.00	0.00	Cl_2CH	1.54	+1.94
CH_3CH_2	-0.07	-0.10	Cl_3C	2.06	+2.65

表续

取代基	E_S	σ^*	取代基	E_S	σ^*
$i-C_3H_7$	−0.47	−0.19	CH_3OCH_2	−0.19	+0.52
$t-C_4H_9$	−1.54	−0.30	$C_6H_5CH_2$	−0.38	+0.215
$n-C_3H_7$	−0.36	−0.115	$C_6H_5CH_2CH_2$	−0.38	+0.08
$n-C_4H_9$	−0.39	−0.13	$C_6H_5CH=CH$	−1.63	+0.36
$i-C_4H_9$	−0.93	−0.125	C_6H_5	−2.55	+0.60

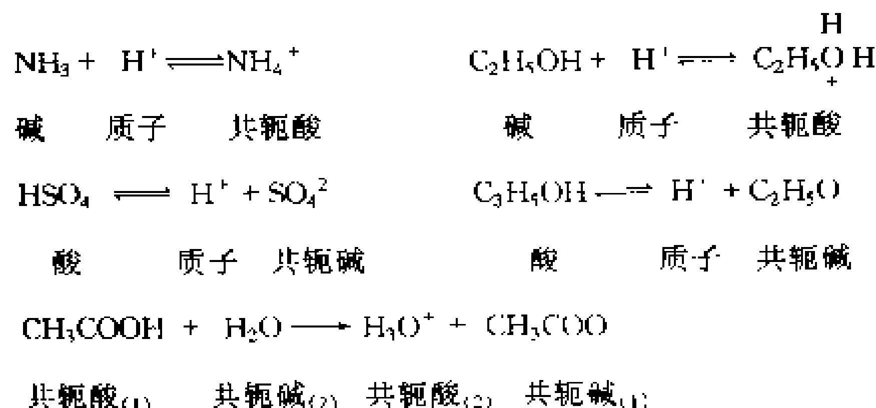
* 引自 Shorter J. Quart Rew，1970，24：433

表中 σ^* 为正值表示比甲基吸电子效应强，σ^* 为负值表示比甲基供电子效应强。E_S 为正值表示空间效应大于甲基，E_S 为负值表示空间效应小于甲基。

Taft 方程除定量表示结构与反应性关系外，也可用于反应机理的研究。

(32) 共轭酸碱 conjugate acid－base

共轭酸碱是建立在 Brønsted 酸碱质子理论基础上的概念。碱与质子结合生成的物种称为此碱的共轭酸，酸给出质子后剩下的物种称为此酸的共轭碱。它们是相互依存的关系　例如：



$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$
碱　质子　共轭酸

$C_2H_5OH + H^+ \rightleftharpoons C_2H_5\overset{+}{O}H_2$
碱　质子　共轭酸

$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$
酸　质子　共轭碱

$C_2H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_2H_5O^-$
酸　质子　共轭碱

$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + CH_3COO^-$
共轭酸(1)　共轭碱(2)　共轭酸(2)　共轭碱(1)

最后的例子表明酸碱的相对性

(33) Lewis 酸碱

它是根据分子或离子的电子结构，把酸碱概念扩大到几乎包括所有的无机物和有机物。酸碱的定义是：凡能够接受未共用电子对形成共价键的分子或离子都称为 Lewis 酸，也称电子对的接受体(或受体)。其电子层结构的特征是都具有空轨道。例如，三氟化硼(BF_3)中的硼、三氯化铝($AlCl_3$)中的铝及碳正离子(CH_3^+)中的碳外层只有六个电子，还可以接受一对未共用电子形成八隅体。质子(H^+)电子层无电子，可接受一对未共用电子形成二电子层。因

此，BF_3、$AlCl_3$、CH_3^+ 和 H^+ 等都是 Lewis 酸。凡能够给出未共用电子对的分子或离子都称为 Lewis 碱，也称电子对的给予体(或授体)。其电子层结构的特征是都具有未共用电子对。例如，氨($:NH_3$)、水($H\ddot{O}H$)、醇($R\ddot{O}H$)、羟基负离子(HO^-)、烷氧基负离子(^-OR)等都是 Lewis 碱。Lewis 酸与碱结合生成的产物称酸碱配合物。

质子酸碱中的碱与 Lewis 碱是一致的，而质子酸碱中的酸(如 HCl，CH_3COOH 等)并不是 Lewis 酸，而是 Lewis 酸碱配合物。

〔34〕**酸碱强度** acid - base strength

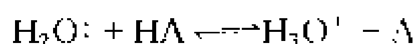
酸(或碱)的强度是相对的，因介质不同而不同，结构和温度也有一定影响。一般以水为溶剂，即以水和水合氢离子(H_3O^+)为标准的共轭酸碱。测定酸碱强度通常是在 $0.1mol\cdot L^{-1}$ 或更稀的溶液中。其相对强度可用 K_a(或 pK_a)和 K_b(或 pK_b)表示。为取得一个连续的酸碱标度，碱强度也可用 pK_a 表示。25℃，在水溶液中，$pK_a + pK_b = 14$，亦即 $pK_a = 14 - pK_b$。pK_a 值越小，物质酸性越强，pK_a 值越大，物质碱性越强。常见化合物的酸碱强度按统一的 pK_a 标度列在下表中：

酸	碱	pK_a	酸	碱	pK_a
环－C_6H_{12}	环－$:C_6H_{11}^-$	45	PhOH	PhO^-	10
CH_4	$:CH_3^-$	40	$O_2N-C_6H_4-OH$	$O_2N-C_6H_4-O^-$	7
PhH	$:Ph^-$	37	H_2CO_3	HCO_3^-	6.35
$CH_2=CH_2$	$CH_2=\ddot{C}H^-$	36.5	RCOOH	$RCOO^-$	4～5
$ArCH_3$	$Ar\ddot{C}H_2^-$	35	HCOOH	$HCOO^-$	3.7
$Ph\ddot{N}H_2$	$Ph\ddot{N}H^-$	27	Cl_3CCOOH	Cl_3CCOO^-	0.9
$CH\equiv CH$	$CH\equiv C^-$	25	2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2OH$	2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2O^-$	0.4
CH_3COCH_3	$CH_3COCH_2^-$	20			
$(CH_3)_3COH$	$(CH_3)_3CO^-$	19	F_3CCOOH	F_3CCOO^-	0
$C_2H_5OH(ROH)$	$C_2H_5O^-(RO^-)$	17	HNO_3	NO_3^-	1.4
CH_3OH	CH_3O^-	16	HBr	Br^-	9
H_2O	HO^-	15.74	H_2SO_4	HSO_4^-	－9
$R\overset{+}{N}H_3$	$R\ddot{N}H_2$	10	$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	－6.5

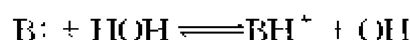
表中数据是在无溶剂或水溶液中测定的。在气相中，酸碱强度顺序有不同。

(35) 酸式和碱式离解常数 acid and base dissociation constant

以质子酸碱理论为基础，在水溶液中典型的酸碱反应及相应离解常数如下：



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B:]}$$

K_a 和 K_b 分别为酸式离解常数和碱式离解常数。K_a 和 K_b 或 $pK_a(= -\lg K_a)$ 和 $pK_b(= -\lg K_b)$ 可作为酸或碱相对强度的度量。

(36) 超强酸 super acid

也称超酸。是指比 100% 硫酸还强的酸。在稀水溶液中酸性是用 pH 来量度，而在浓水溶液或非水体系中最有用的酸性量度为

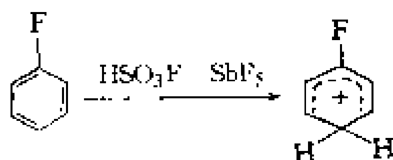
$$H_0 = pK_{BH^+} - \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$$

式中 H_0 为酸性函数；pK_{BH^+} 为碱 B 的共轭酸(BH^+)的离解常数；$\frac{[BH^+]}{[B]}$ 为电离作用比例。$H_0 > |-12|$ 的为超酸，负值越大，酸性越强。常见的超酸及其酸性函数 H_0 值如下：

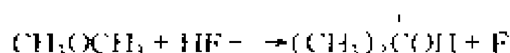
超酸	$HSO_3F-SbF_2(SO_3F)_3$ *	HSO_3F-SbF_5	HSO_3F
H_0	−19.3	−18.65	−15.07

表中"*"为报导的酸性最强的超酸体系，有魔酸之称。超酸介质一个重要的用途是使极弱的碱质子化。例如：





超酸具有较高介电常数，能使非电解质变为电解质。例如：



$$CH_3OCH_3 + HF \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}OH + F^-$$

全氟磺酸树脂（nafion－H）是已知的最强固体超酸，用作催化剂比液体超酸具有易分离、反复使用、腐蚀性小、选择性好等优点。

（37）软硬酸碱 soft－hard acid－base

“软”、“硬”二字是对酸碱特性的一种定性描述，根据酸碱对外层电子的控制程度，把酸碱各分为两类，即软碱、硬碱、软酸、硬酸，其特性及举例列在下表中：

	特　性	举　例
软碱	给电子原子的电负性小，对价电子约束松弛，可极化性大，易被氧化	RSH，RS^-，I^-，CN^-，CO，C_2H_4，PhH，H^-，R^-
硬碱	给电子原子电负性大，对价电子约束紧，可极化性小，难被氧化	H_2O，OH^-，F^-，AcO^-，SO_4^{2-}，Cl^-，ROH，RO^-，R_2O，RNH_2
软酸	接受电子的原子体积大，正电荷少，价电子层有未共用电子对（*p* 或 *d*），可极化性大，电负性小	Cu^+，Ag^+，Pd^{2+}，Pt^{2+}，BH_3，I_2，Br_2，$:CH_2$
硬酸	接受电子的原子体积小，正电荷多，价电子层没有未共用电子对，可极化性小，电负性大	H^+，Li^+，Hg^{2+}，Sn^{4+}，BF_3，$Al(CH_3)_3$，AlH_3，RCO^+，CO_2

归纳大量实验得到一个经验规则（也称软硬酸碱原理）：软酸与软碱间、硬酸与硬碱间易配位，且生成的配合物较稳定。如 HF 比 HI 稳定，可以解释为 HF 是硬酸和硬碱的结合，而 HI 是硬酸和软碱的结合。介于软硬酸碱之间的酸碱称为交界酸碱。如交界酸：Fe^{2+}，Cu^{2+}，Sn^{2+}，Sb^{3+}，$B(CH_3)_3$，R_3C^+，NO^+，Ph^+ 等；交界碱：$ArNH_2$，C_5H_5N，Br^-，NO_2^-，SO_3^{2-} 等。

软硬酸碱原理对化合物的稳定性、反应的选择性、化学活性和反应速率等方面给予一定的解释。

（38）催化作用 catalysis

催化剂改变化学反应速率的现象称为催化作用。催化作用的本质是催化剂通过和反应物作用，降低活化能，从而加速反应进行。例如，乙酸与正丁醇的酯化反应需回流数天才能达到平衡，若加入约 3% 醇质量的浓硫酸，在几小

时内即达到平衡。浓硫酸就起了加速酯化反应的催化作用。一般的催化作用是通过外加催化剂引起，自动催化作用则是由反应中生成的某种产物起作用，如草酸和高锰酸钾在硫酸存在下的反应，能被生成的硫酸锰加速。催化作用可发生在均相体系，也可发生在非均相体系。它已成为许多化学反应得以工业化的重要手段之一。

(39) 催化剂 catalyst

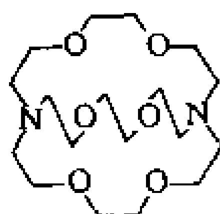
又称触媒。可以改变化学反应速率，但不能改变反应的平衡点的物质称为催化剂。催化剂的基本特征是：①反应结束时催化剂的化学性质与数量不变；②只缩短达到平衡的反应时间；③不会改变反应热；④对反应物加速作用具有选择性。催化剂对反应速率的影响有两种：加速反应的称为正催化剂，减慢反应的称为负催化剂或缓化剂。通常所说的催化剂是指正催化剂。催化剂可由一种或多种物质组成。常用的有：金属催化剂（Pt，Pd，Ni 等）；金属氧化物催化剂（CuO，V_2O_5 等）；酸碱催化剂；络合催化剂（$PdCl_2-CuCl_2$ 等）；生物催化剂（酶等）。催化剂的性能指标是活性、选择性及使用寿命。多数具有工业意义的化学转化过程是在催化剂作用下进行的。

(40) 相转移催化剂 phase transfer catalyst

在非均相反应中，能将反应物之一由一相转移到另一相的催化剂称为相转移催化剂（简称 PTC）。它有以下几种类型。

①鎓盐类：是使用最广泛的一类，其中最常用的是季铵盐，其次是季鏻盐。例如，溴化三乙基苄基铵（英文缩写 BTEAB）、溴化三乙基十六烷基铵（CTEAB）、四丁基硫酸氢铵（TBAB）、溴化三乙基十六烷基鏻（CTEPB）、溴化乙基三辛基鏻（TOEPB）等。锍盐、钟盐较少使用。一般情况下，相对分子质量较大的鎓盐比相对分子质量小的催化效果好；具有一个长碳链的季盐，其碳链越长效果越好。季鏻盐比季铵盐的催化效果好。

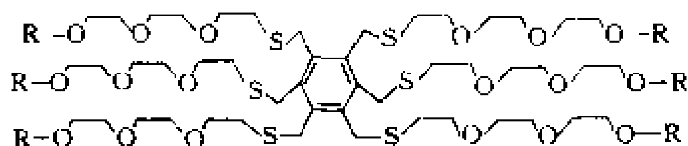
②冠醚及穴醚类：它们主要用于络合碱金属离子。常用的冠醚有：15－冠－5，18－冠－6，二苯基或二环己基－18－冠－6 等。穴醚是双环多醚（也称隐烷），例如：



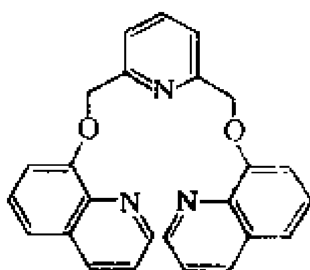
隐烷[2.2.2]或穴醚[2.2.2]

③非环多醚类：这类化合物作为相转移催化剂的原理与冠醚相似。主要

有聚乙二醇(相对分子质量分别为400,600,800等)以及聚乙二醇一烷基醚和二烷基醚。这类化合物具有无毒、价廉易得、且大部分可回收等优点,在工业上有应用前景。此外还有章鱼类化合物(Ⅰ)及含有芳环的多醚(Ⅱ)等。



(Ⅰ)



(Ⅱ)

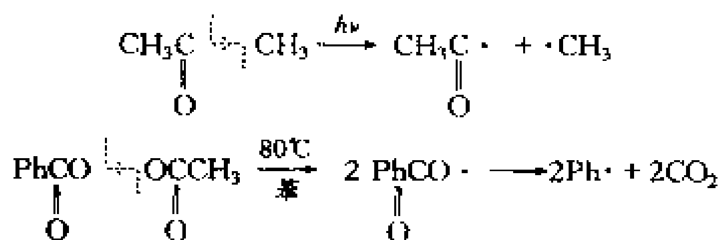
④高聚物作载体的催化剂:鎓盐、冠醚等连在聚苯乙烯等高聚物上,成为既不溶于水又不溶于有机溶剂的固体相转移催化剂,使用这类催化剂进行相转移催化反应时,称为三相相转移催化反应,所用的催化剂称为三相相转移催化剂。这类催化剂具有反应后易分离、可重复使用多次等特点。对于连续化的工业生产有较大的应用价值。

⑤有机金属盐类:如二氯二丁基锡与鎓盐类有类似的催化效果。

(九)有机反应机理及概念

(1) 均裂 homolysis

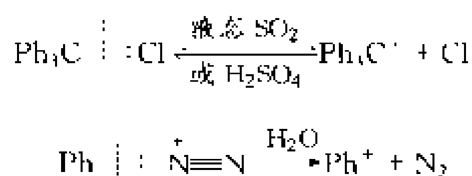
共价键断裂时,成键的一对电子平均分给成键的两个原子或基团,生成带有单电子的原子或基团,称为均裂。均裂一般是在光或热作用下发生的。例如:



(2) 异裂 heterolysis

共价键断裂时,成键的一对电子被成键原子或基团之一全部占有,生成正

离子、负离子或者分子，称为异裂。酸、碱或极性溶剂有利于共价键的异裂。例如：

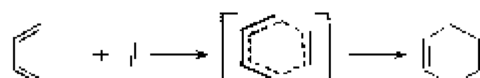


(3) **单元反应** elementary reaction

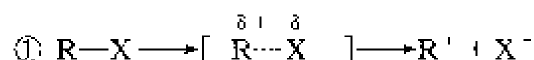
只经过一个过渡态而没有任何活性中间体的反应称为单元反应或基元反应。这类反应的速率方程可根据质量作用定律推导出来。例如，卤代烃的双分子亲核取代反应就是一个单元反应：

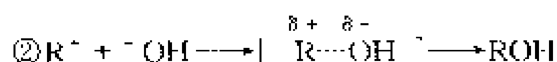


周环反应是经过一个环状过渡态的单元反应：



而卤代烃的单分子亲核取代则是由多于一个单元反应组成的：





(4) **亲核试剂** nucleophilic reagent

对原子核有显著结构上的亲和力，而起反应的试剂称为亲核试剂。亲核试剂是具有未共用电子对的中性分子和负离子，在反应中它们是电子对的给予体，即 Lewis 碱。一些常见的亲核试剂有：H^-，BH_4^-，HSO_3^-，HO^-，RO^-，RS^-，CN^-，RCO_2^-，$RC\equiv C^-$，$\bar{C}H(COOC_2H_5)_2$，H_2O，NH_3(NH_2R 等烷基取代的胺)，H_2S，RMgX 和 RLi 等。

(5) **亲核性** nucleophilicity

亲核试剂与能接受电子对的碳原子或其它原子的结合能力称为亲核性。亲核性与亲核原子的极化度及其所在的介质等有关。例如，卤素负离子在醇等质子溶剂中，亲核性由强到弱的顺序是：$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$，而在 DMF 等非质子溶剂中，亲核性由强到弱的顺序则是：$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$。

(6) ***亲电试剂*** *electrophilic reagent*

对电子有显著结构上的亲和力，而起反应的试剂称为亲电试剂。亲电试

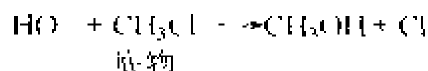
剂是具有空轨道的中性分子或正离子。在反应中它们是电子对的接受体，即Lewis酸。一些常见的亲电试剂有：H^+、H_3O^+、NO_2^+、NO^+、PhN_2^+、R_3C^+、SO_3、CO_2、BF_3、$AlCl_3$、ICl、Br_2 和 O_3 等。

(7) **亲电性** electrophilicity

亲电试剂与带有负电荷、部分负电荷或具有未共用电子对的碳原子或其它原子相结合的能力称为亲电性。亲电性与亲电试剂中心原子体积有关，体积愈小亲电性愈强。例如，BCl_3、$AlCl_3$、$FeCl_3$ 亲电性由强到弱的顺序是：BCl_3 $>AlCl_3>FeCl_3$。

(8) **底物** substrate

在酶的反应中，酶所作用的对象化合物称为底物。在一般有机反应中，被试剂进攻的化合物称为底物。例如，卤代烷的亲核取代反应中，卤代烷即是底物。



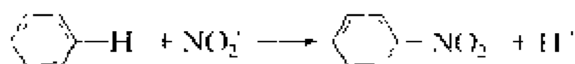
$$HO^- + CH_3Cl \longrightarrow CH_3OH + Cl^-$$
底物

(9) **离去基团** leaving group

在有机反应中，底物分子被分开，一般不含碳原子的部分称为离去基团。离去基团可以是带电荷的离子，也可以是不带电荷的中性分子。例如：



$$CH_3CH_2Br + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2OH + Br^-$$





$$R\overset{+}{N}(CH_3)_3 + OH^- \xrightarrow{\triangle} ROH + N(CH_3)_3$$

在上例中，Br^-、H^+ 和 $N(CH_3)_3$ 均为离去基团。

(10) **试剂** reagent

化学试剂的简称，主要是指分析化验样品、科研和教学所使用的纯净化学品，从化学反应的角度讲，作用于底物的化学品通常称为试剂。普遍使用的化学试剂，按照用途及化学组成，大致可分为十大类：①无机分析试剂——金属单质和氧化物以及酸、碱、盐等，纯度一般>99%；②有机分析试剂——烃类、醛、酮、醚等试剂及其衍生物；③特效试剂——用于测定、分离或富集元素所专用的一些有机试剂，如沉淀剂、萃取剂、显色剂、螯合剂等；④基准试剂——用于标定标准溶液的浓度，其纯度>99%；⑤标准物质——用于化学分析或仪器分析的对比标准或用于仪器的校准；⑥指示剂和试纸指示剂；⑦仪器分析试剂；⑧生化试剂——用于生命科学研究，如生物碱、糖类、激素、多肽及辅酶等；

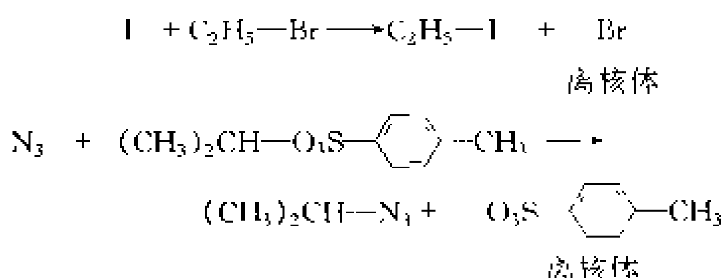
⑨高纯试剂——纯度＞99.99％，杂质控制在百万分之一数量级或更低范围；⑩液晶。

试剂的标准分为三种：①国家标准（GB）；②部标准（HG）；③企业标准（Q/HG）。

试剂的规格是按用途、纯度来制定的。我国制定了四种常用规格——一级（GR）、二级（AR）、三级（CP）、四级（LR）。

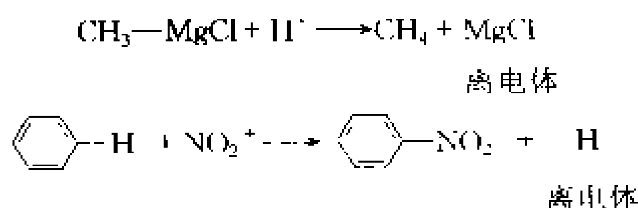
(11) 离核体 nucleofuge

在亲核取代反应中，底物中的离去基团带着一对成键电子离开底物分子，此基团称为离核体。例如：



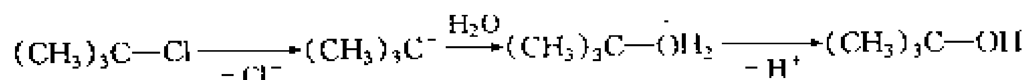
(12) 离电体 electrofuge

在亲电取代反应中，底物中的离去基团不携带一对成键电子离开底物分子，此基团称为离电体。例如：



(13) 反应机理 reaction mechanism

反应物转变成为产物所经历的途径，称为反应机理，也称反应历程或反应机制。即对一个化学反应由反应物转变成为产物经历多少过渡态和中间体、包括多少个基元反应等一步步详细地描述。例如，叔丁基氯水解生成叔丁醇的反应，根据实验结果提出了如下机理：叔丁基氯首先离解生成叔丁基正离子，然后水作为亲核试剂进攻该正离子发生亲核取代反应，生成质子化叔丁醇，后者再消除一个质子得到叔丁醇。

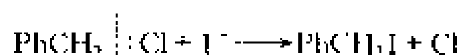


反应机理是根据实验经推理提出的一种理论假设或模型。它不仅要能够解释已有的实验事实，而且还应有预见性，否则要根据新的实验事实进行修

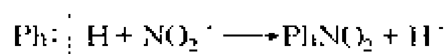
改,或提出新的反应机理。由于化学反应机理中的结构、能学和立体化学的完整情报很难提供,因此很难说一个反应机理已被完全证实。如果一个反应机理能够满意地解释许多事实,并与其它有关反应机理无矛盾,同时根据该机理所做的预测亦被证实是正确的,此时该反应机理则被公认而成为有机化学理论的一部分。有机反应机理是有机化学理论的组成部分,它能帮助人们把许多看来无关的反应联系在一起,从中找出共同的规律,用以指导有机化合物的合成。

(14) 离子型反应 reaction of ionic type

通过共价键的异裂进行的反应,称为异裂反应,亦称离子型反应,简称离子反应。例如:



$$PhCH_2 \vdots Cl + I^- \longrightarrow PhCH_2I + Cl^-$$



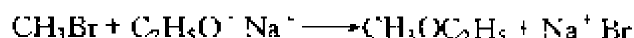
$$Ph \vdots H + NO_2^+ \longrightarrow PhNO_2 + H^+$$

根据试剂是亲电的还是亲核的,离子型反应分为亲电反应和亲核反应两种类型。又根据反应物和产物之间的构造关系分为取代反应、消除反应、加成反应、重排反应、氧化还原反应和缩合反应等(分别见有关词条)。

离子型反应通常在溶液中进行,溶剂的极性和酸碱性对反应有较大影响。

(15) 取代反应 substitution reaction

底物与试剂进行反应时,底物分子中的原子或基团被试剂中同类型的其它原子或基团(亲核体、亲电体、自由基)取代的反应,称为取代反应,简称取代。例如,溴甲烷与乙醇钠的反应,溴甲烷分子中的溴原子被乙醇钠分子中的乙氧基负离子($C_2H_5O^-$)取代,这种反应即为取代反应。溴甲烷分子中的溴原子以 Br^- 的形式离去,Br^- 与试剂中的进攻基团 $C_2H_5O^-$ 属于同一类型,都是亲核体,Br^- 也是离核体。



$$CH_3Br + C_2H_5O^-Na^+ \longrightarrow CH_3OC_2H_5 + Na^+Br^-$$

根据底物共价键断裂方式和试剂性质等的不同,即根据反应中试剂进攻底物中心原子的性质不同,取代反应又分为亲核取代反应、亲电取代反应和自由基取代反应(分别见有关词条)。

(16) 亲核取代反应 nucleophilic substitution reaction

亲核试剂进攻底物分子中带正电荷或部分正电荷的原子而发生的取代反应,称为亲核取代反应,简称亲核取代。常用 S_N 表示(S 代表取代,N 代表亲核)。在此类反应中,亲核试剂是负离子或电子给予体(Lewis 碱);底物 R—L 的 C—L 键发生异裂,离去基团(离核体)L 带着一对成键电子离去:

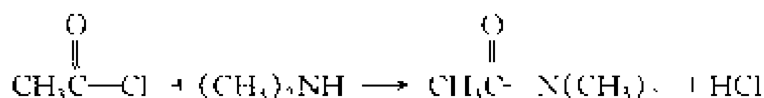


在这类反应中，多数情况下，离去基团不是氢原子而是其它原子或基团。

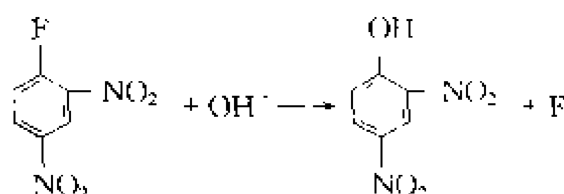
在亲核取代反应中，根据底物种类的不同，可分为脂肪族亲核取代反应和芳香族亲核取代反应等；根据亲核试剂所进攻的碳原子的不同，又可分为饱和碳原子上的亲核取代反应和不饱和碳原子上的亲核取代反应。例如：



此反应属于脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应。



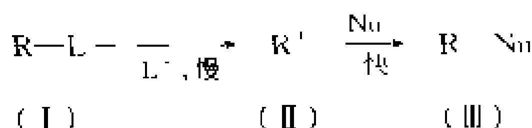
此反应属于脂肪族不饱和碳原子上的亲核取代反应。

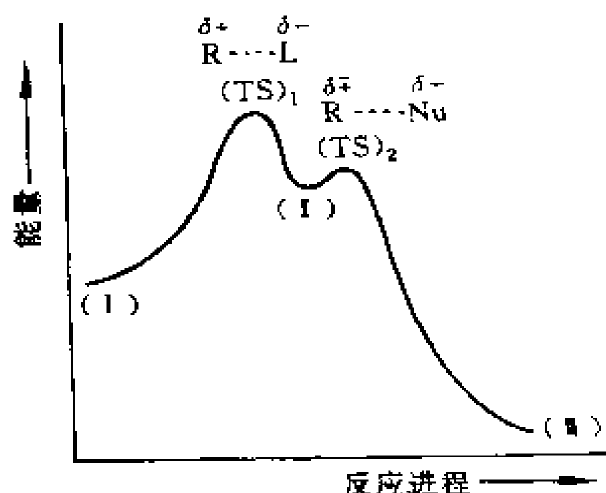


此反应属于芳香族亲核取代反应

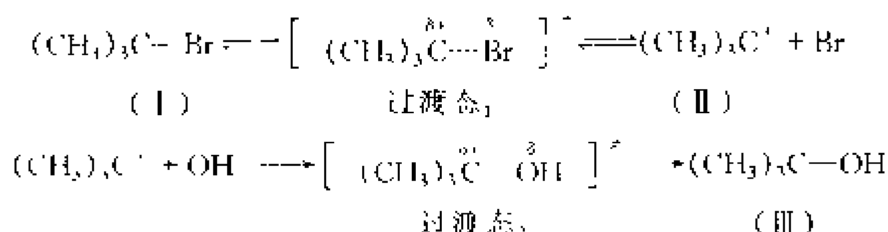
(17) 单分子亲核取代反应 numolecular nucleophilic substitution reaction

在亲核取代反应中，底物 R—L 的 C—L 键首先异裂生成 R^+ 和 L^-，这一步是反应速率的控制步骤，生成的 R^+ 离子很快与亲核试剂作用生成新键而结合，反应速率对底物是一级，对亲核试剂是零级，这种反应称为单分子亲核取代反应，简称单分子亲核取代。常用 S_N1 表示（S 代表取代，N 代表亲核，1 代表单分子）。S_N1 机理及其能量—反应进程图如下：

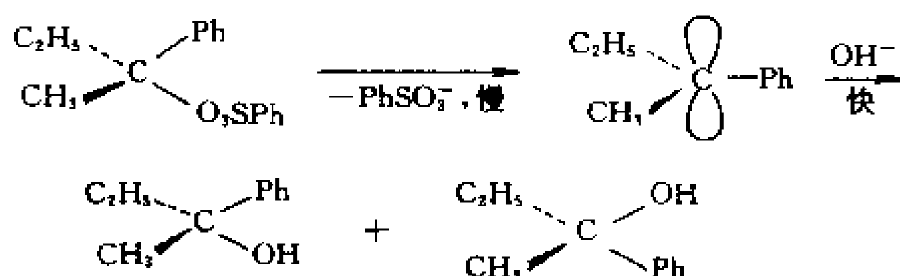




例如，叔丁基溴的碱性水解反应属于S_N1反应：

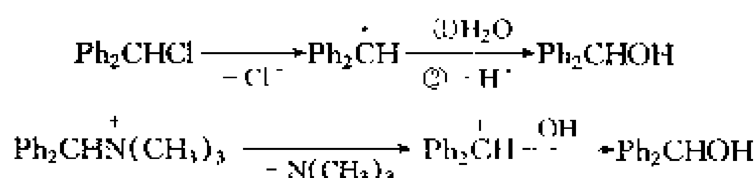


上述反应分两步进行，故有两个过渡态，反应中间体是碳正离子。反应进行得难易决定于生成的碳正离子的稳定性，稳定性较大者较易生成。由于碳正离子是sp^2杂化，理论上亲核试剂可以机会均等地从其空p轨道的两瓣进攻，生成等量的构型相反的产物。这样，当底物连接离去基团的碳原子是手性碳原子时，将得到外消旋化的产物。例如：



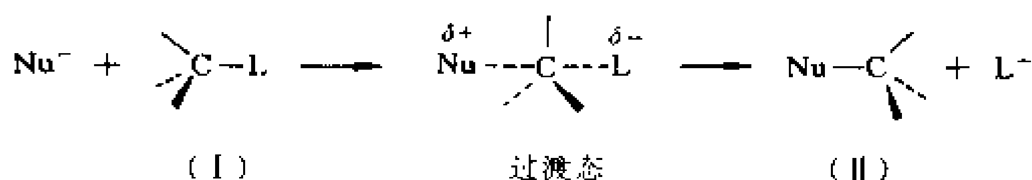
但在多数情况下，则是外消旋化伴随某种程度的构型反转，有少数情况则是外消旋化伴随构型保持。

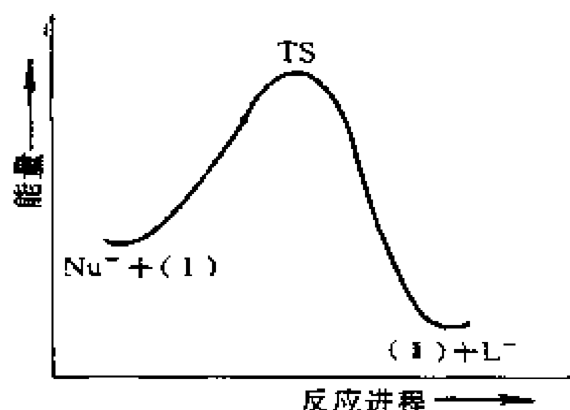
按S_N1机理进行的底物一般是叔卤代烷及其类似物和被共轭效应所稳定的仲卤代烷及其类似物。例如：



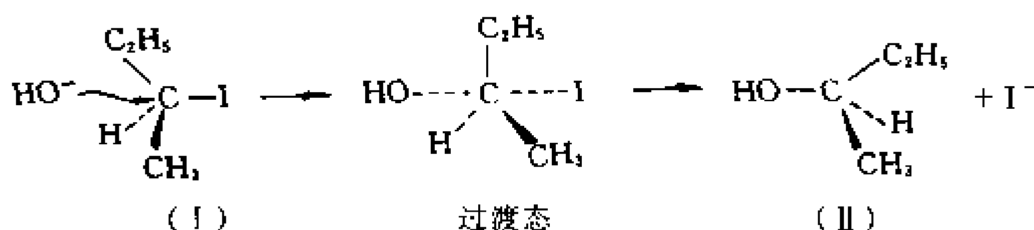
(18) 双分子亲核取代反应 bimolecular nucleophilic substitution reaction

在亲核取代反应中，底物和亲核试剂都参与了反应速率的控制步骤，即$v \propto$[底物][亲核试剂]，亲核试剂的进攻与离去基团的离去是协同进行的，两者都参与了过渡态的形成，这种反应称为双分子亲核取代反应，简称双分子亲核取代。通常用S_N2表示(S代表取代、N代表亲核、2代表双分子)。其反应机理和能量－反应进程图如下：



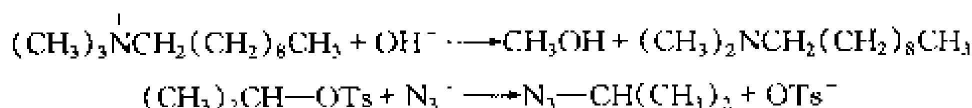


例如，2－碘丁烷的碱性水解反应属于 S_N2 反应：



在 S_N2 反应中，亲核试剂沿着 C—L 键键轴的延长线，从离去基团(L)的背面进攻 C—L 的碳原子(亦称中心碳原子)。量子力学计算指出，由此方向进攻所需能量最低。S_N2 反应的立体化学特征是中心碳原子的构型反转，即 Walden反转(见 Walden 反转词条)。

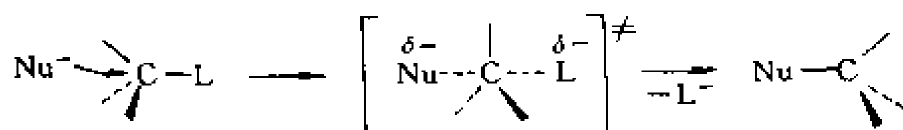
按 S_N2 机理进行反应的底物一般是伯卤代烷及其类似物，以及一些仲卤代烷及其类似物。例如：



$$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2(CH_2)_8CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3OH + (CH_3)_2NCH_2(CH_2)_8CH_3$$
$$(CH_3)_2CH—OTs + N_3^- \longrightarrow N_3—CH(CH_3)_2 + OTs^-$$

(19) Walden 反转

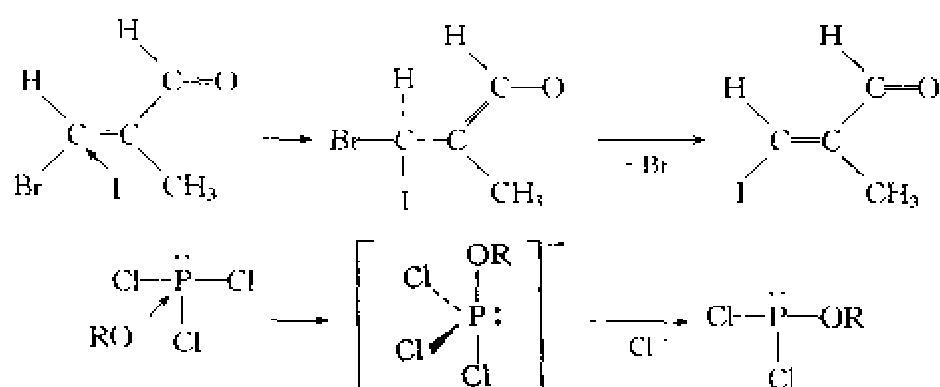
在 S_N2 反应中，亲核试剂从底物的离去基团背面进攻中心碳原子(与离去基团直接相连的碳原子)，所得产物的构型与底物的构型相反，此过程称为构型反转。它是 19 世纪 90 年代由 Walden 所发现的，故亦称 Walden 反转。其过程可表示如下：



(20) 逐步双分子亲核取代反应 stepwise bimolecular nucleophilic substitution reaction

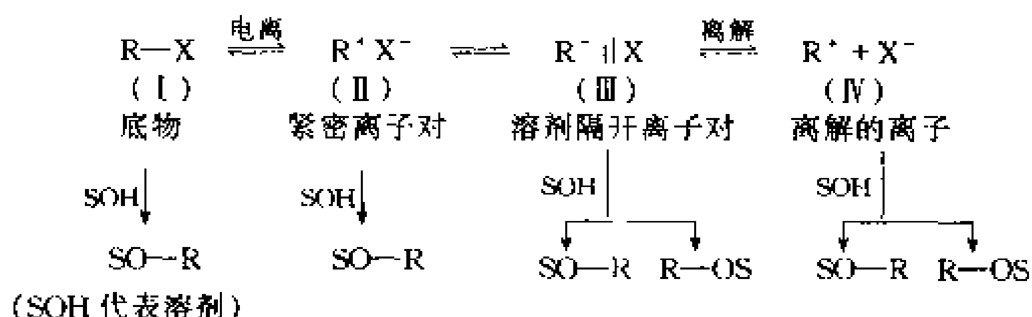
新键生成优先于旧键断裂的多步骤亲核取代反应，称为逐步双分子亲核

取代反应。此反应发生在不饱和碳原子上或第三周期元素(如硅、磷、硫)所构成的饱和原子上。例如：



(21) 离子对机理 ion - pair mechanism

1950 年以后，Winstein S 根据 $S_N2 - S_N1$ 机理无法解释的某些实验结果，提出了溶剂解离子对机理，可用下式表示：



(SOH 代表溶剂)

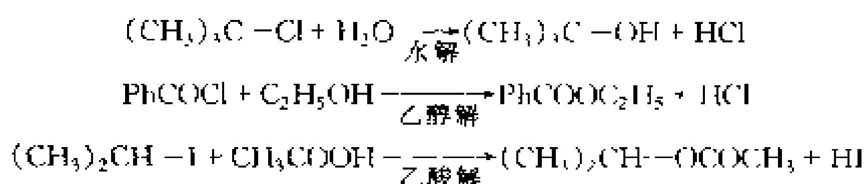
在溶液中，底物 R—X 分子(Ⅰ)整体被溶剂化。然后在溶剂笼中电离生成紧密离子对(Ⅱ)。在(Ⅱ)中，正负离子之间通过静电引力紧密挨在一起，它们之间无溶剂分子而是一起被溶剂化。由(Ⅱ)进一步生成溶剂隔开离子对(Ⅲ)。在(Ⅲ)中，R^+ 和 X^- 离子之间被一个(一般是)或多个溶剂分子隔开，但仍作为一个整体被溶剂化。最后由(Ⅲ)离解生成离解的离子 R^+ 和 X^-，它们已不是离子对而是自由离子，分别被溶剂化。

从离子对机理可以看出，溶剂解发生在不同阶段时将得到不同的结果。溶剂解发生在(Ⅰ)阶段，溶剂分子只能从 R—X 的背面进攻，生成构型反转的产物，属于 S_N2 机理。溶剂解发生在(Ⅱ)阶段，由于 R^+ 和 X^- 紧密结合在一起，与 R—X 相似，溶剂分子也只能从背面进攻 R^+，导致生成构型反转的产物，也属于 S_N2 机理。溶剂解发生在(Ⅲ)阶段，溶剂分子可以从 R^+ 离子的两面进攻，导致生成构型反转和构型保持的产物，属于 S_N1 机理。溶剂解发生在(Ⅳ)阶段，由于"自由"的 R^+ 离子为平面构型，溶剂分子可以从 R^+ 离子的两面机会均等地进攻，导致生成等量的构型反转和构型保持的产物——完全外

消旋化产物，属于 S_N1 机理。反应发生在哪一个阶段，主要取决于底物的结构和溶剂的性质。如果 R—X 电离和离解后生成的 R^+ 和 X^- 离子的稳定性越大，溶剂的介电常数越大，溶剂化 R^+ 和 X^- 离子的能力越强，则溶剂解容易发生在(Ⅲ)和(Ⅳ)阶段。反之，溶剂解较易发生在(Ⅱ)和(Ⅲ)阶段。离子对机理的提出，解释了反应按 S_N1 机理进行时，为什么会得到非等量的构型反转和构型保持产物，因反应发生在不同阶段所致

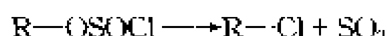
(22) 溶剂解 solvolysis

溶剂作为亲核试剂的亲核取代反应，称为溶剂解或溶剂解反应(solvolytic reaction)。溶剂解反应可根据所用的溶剂是水、乙醇还是乙酸，分别称为水解、乙醇解、乙酸解(醋酸解)等。例如：

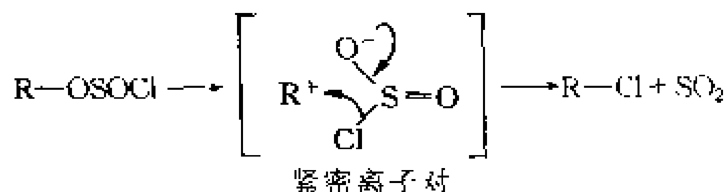


(23) 分子内亲核取代反应 internal nucleophilic substitution reaction

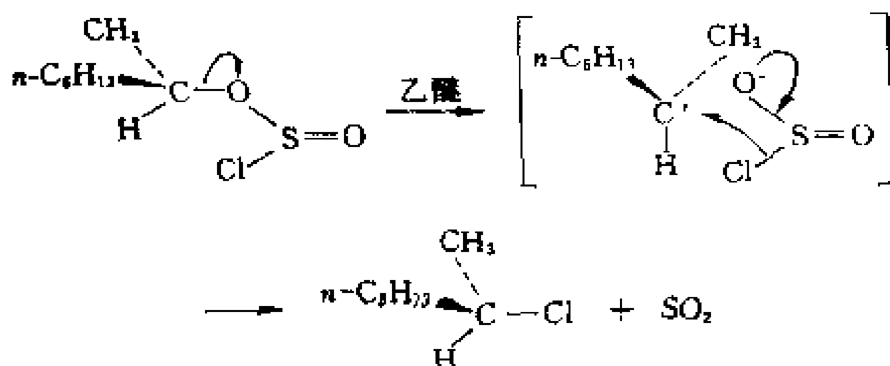
底物分子中的原子或基团作为亲核试剂的单分子亲核取代反应，称为分子内亲核取代反应。常用 S_Ni 表示(S 代表取代，N 代表亲核，i 代表分子内)。氯代亚硫酸酯分解生成氯代烷的反应属于 S_Ni 反应：



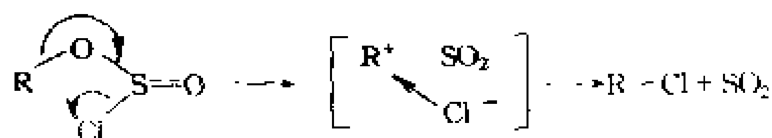
此反应分两步进行。第一步类似于 S_N1 机理，底物首先离解成紧密离子对；第二步是离去基团 ^-OSOCl 中的一部分——氯原子从正面进攻 R^+ 离子，生成构型保持的产物：



例如：

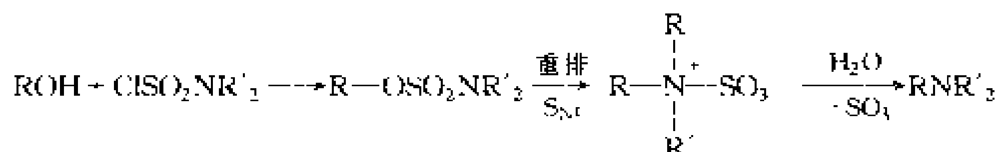


关于此反应的机理还有一种意见认为，反应虽经上述两步，但生成的紧密离子对具有如下形式：

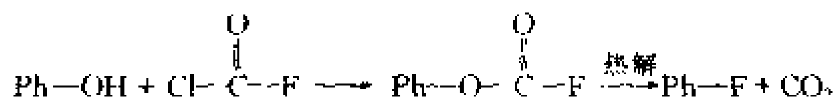


紧密离子对

按 S_Ni 机理进行的反应较少，主要是醇和亚硫酰氯作用（这一步不是 S_Ni 机理）生成的氯代亚磺酸酯分解为卤代烷（这一步是 S_Ni 机理）的反应，此外，还有少数其它反应。例如，醇与氨基磺酰氯作用生成叔胺的反应，其中氨基磺酸酯重排成两性离子这一步是按 S_Ni 机理进行的（R 的构型保持）。



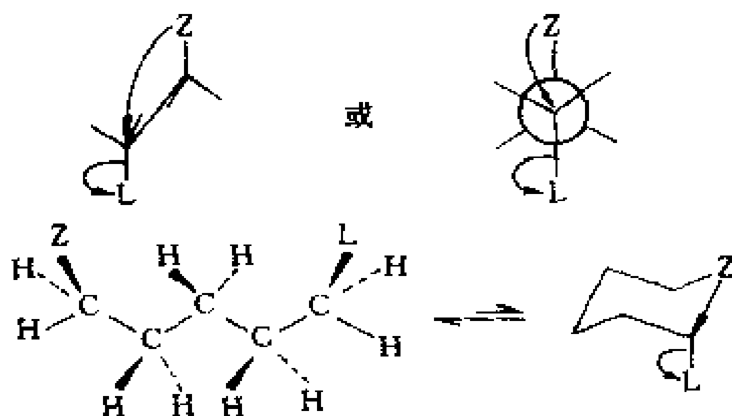
又如，氟代甲酰氯与苯酚作用生成氟苯的反应，其中氟代甲酸苯酯热解生成氟苯这一步是按 S_Ni 机理进行的。



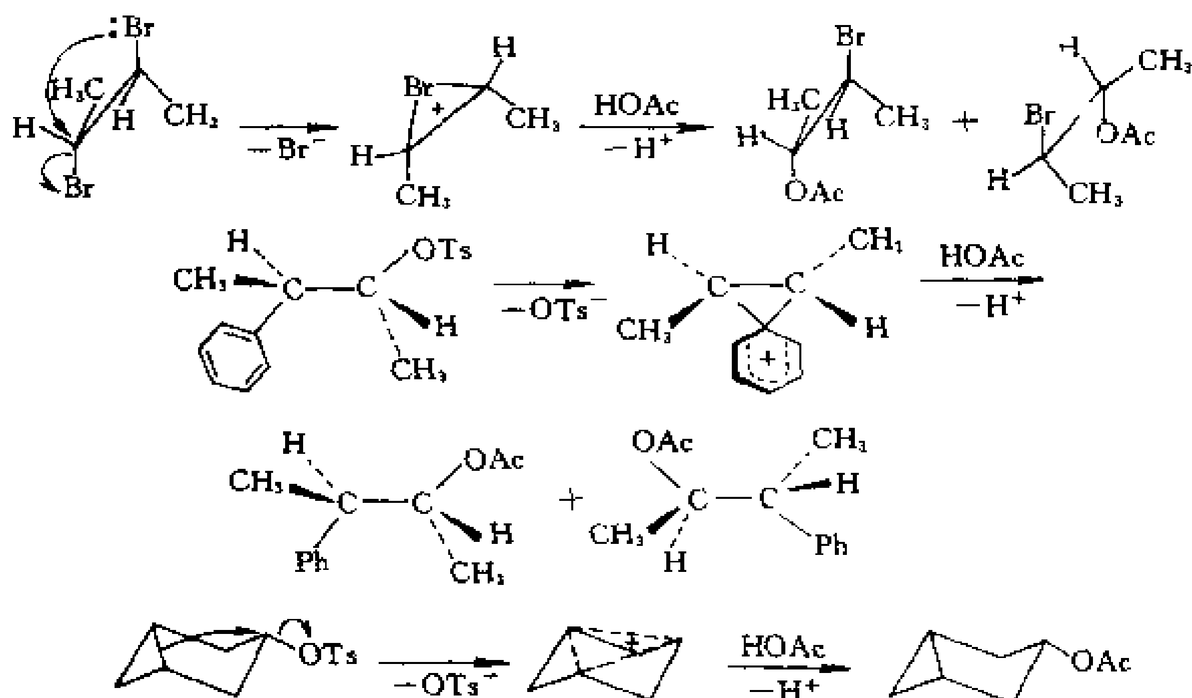
(24) 邻基效应 neighboring group effect

在同一个分子内，一个基团参与并制约和反应中心相连的另一个基团所发生的反应，这种分子内基团之间的特殊作用效应，称为邻基效应或邻基参与(neighboring group participation)。若邻基参与发生在反应速率的控制一步，则使反应速率加快，这种邻基参与通常称为邻基协助(anchimeric assistance)。

邻基效应是一种分子内的 S_N2 过程，两个基团（参与基团和离去基团）在分子内处于反式共平面构象才能发生参与作用：



一个相邻基团必须具备形成额外键的电子才能发生参与作用。这些基团是：具有未共用电子对的杂原子，如氧、硫、氮、卤原子等，这种参与通常叫 n－电子参与；碳碳双键和苯环上的 π 电子，这种参与称为 π－电子参与；环丙基或碳碳 σ 键电子，这种参与称为 σ－电子参与。例如：



发生邻基效应的结果，或导致环状化合物的生成，或限制产物的构型，或促进反应速率明显增加，或几种情况兼而有之。

邻基效应不仅能够解释许多有机反应而具有理论意义，且在有机合成中起着重要作用。

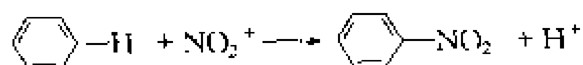
〔25〕亲电取代反应 electrophilic substitution reaction

亲电试剂进攻分子中带有负电荷或部分负电荷的原子而发生的取代反应，称为亲电取代反应。常用 S_E 表示（S 代表取代，E 代表亲电）。在此反应中，亲电试剂是正离子或 Lewis 酸；底物 R—L 的 C—L 键发生异裂，离去基团 L 多数为质子或带正电荷的金属离子。根据亲电试剂进攻的底物是脂肪族还是芳香族化合物可分为脂肪族亲电取代反应和芳香族亲电取代反应。根据亲电试剂所进攻的碳原子是饱和的还是不饱和的，又可分为饱和碳原子上的亲电取代反应和不饱和碳原子上的亲电取代反应。例如：



$$CH_3MgCl + HCl \longrightarrow CH_4 + MgCl_2$$

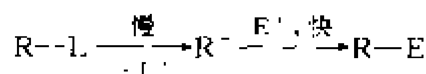
此反应属于脂肪族饱和碳原子上的亲电取代反应。



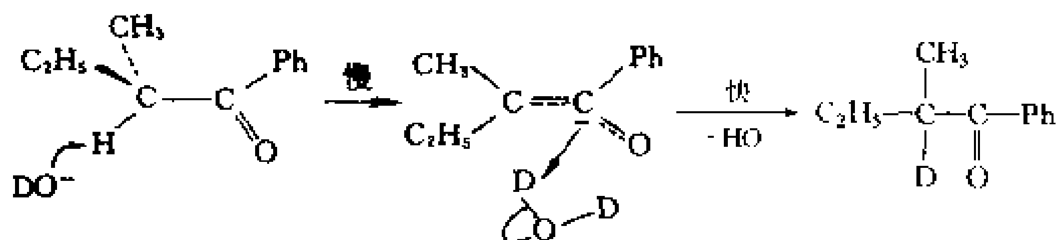
此反应属于芳香族不饱和碳原子上的亲电取代反应。

(26) **单分子亲电取代反应** unimolecular electrophilic substitution reaction

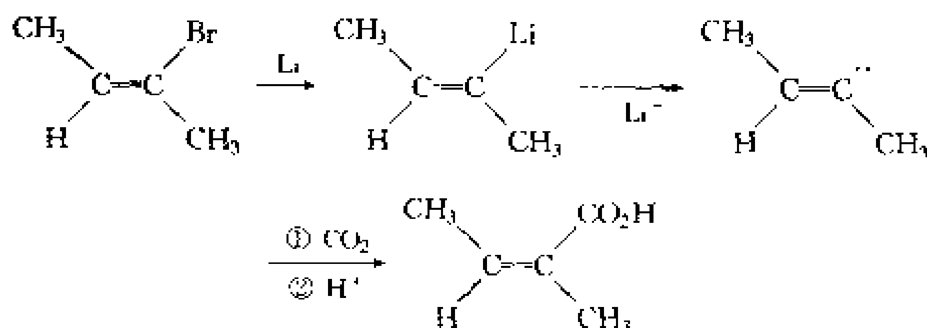
在亲电取代反应中，底物 R—L 的 C—L 键首先异裂生成 R^- 和 L^+，这一步是反应速率的控制步骤，然后 R^- 很快与亲电试剂(E^+)作用生成新键而结合，反应对底物是一级而对亲电试剂是零级，这种反应称为单分子亲电取代反应。常用 S_E1 表示(S 代表取代，E 代表亲电，1 代表单分子)。其反应机理与 S_N1 机理相似，可表示如下：



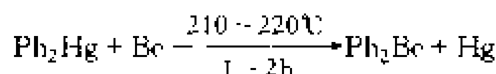
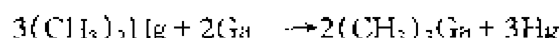
按 S_E1 机理进行的反应，最常见的一类化合物是含有 α－氢原子的羰基化合物。它在强碱作用下，首先失去质子生成碳负离子，后者再与亲电试剂作用得到产物。例如：



由于反应生成的碳负离子中间体的转化比亲电试剂进攻更快，故当反应中心是手性碳原子时，导致生成外消旋化产物。但也有些反应产物的构型保持或构型反转——这类反应生成的碳负离子多为非平面构型，且能保持其构型不变。例如，反－2－溴－2－丁烯转变为反－2－甲基－2－丁烯酸的反应，由于生成的乙烯型碳负离子不能反转，故主要得到构型保持的产物：



反应按 S_E1 机理进行的另一类常见化合物是有机汞化合物，利用它经 S_E1 可以制备 Li, Na, Be, Mg, Al, Ga, Zn, Cd, Te 和 Sn 等烃基化合物。例如：

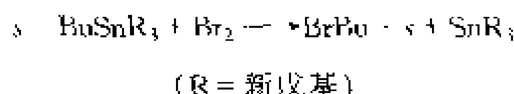



(27) 双分子亲电取代反应 bimolecular electrophilic substitution reaction

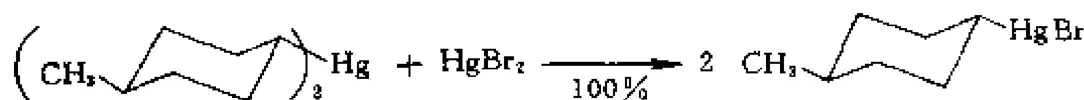
底物分子中作为离电体的离去基团部分被另外一个离电体(Lewis 酸)协同地取代的反应,称为双分子亲电取代反应。常用 S_E2 表示(S 代表取代,E 代表亲电,2 代表双分子)。S_E2 反应与 S_N2 反应相似,动力学为二级反应;旧键的断裂与新键的生成同时进行。但又不同于 S_N2 反应,由于亲电试剂具有空轨道,其进攻方向很难预测,通常有两种可能:一是从离去基团的同侧(前面)进攻——产物构型保持,常用 S_E2(前面)表示;另一种情况是从背面进攻——产物构型反转,常用 S_E2(背面)表示:



例如,光学活性的仲丁基三新戊基锡与溴作用得到构型反转的仲丁基溴。

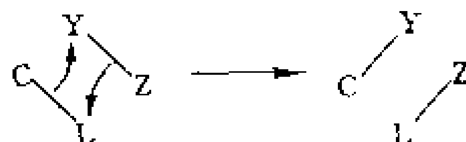


S_E2 反应比较少见,二烃基汞与汞盐的反应属于这类反应。例如:

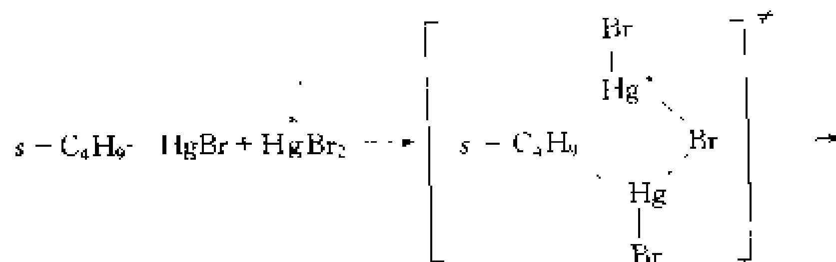


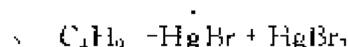
(28) 分子内亲电取代反应 internal electrophilic substitution reaction

底物与亲电试剂通过协同的四中心亲电交换完成的反应,即在反应过程中,亲电试剂的一部分与底物中的离去基团形成键,协助它脱离中心碳原子,同时底物的另一部分与试剂的另一部分结合,这种反应称为分子内亲电取代反应。常用 S_Ei 表示(S 代表取代,E 代表亲电,i 代表分子内)。

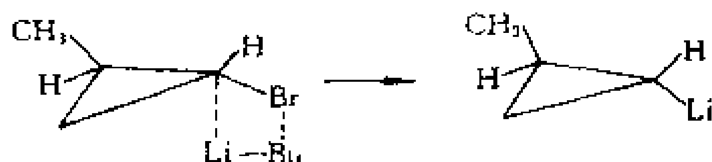


例如:



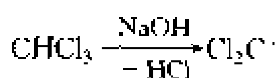


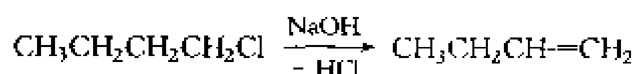
S_Fi 和 S_E2(前面)反应都得到构型保持产物,同时都表现为二级动力学,只是亲电试剂从前面进攻底物时的方式不同,因此两者很难区分。例如,光学活性的 2－甲基－1－溴代环丙烷与丁基锂进行的溴－锂交换反应,产物 2－甲基环丙基锂构型保持,此反应被认为是按 S_E2(前面)或 S_Ei 机理进行的。

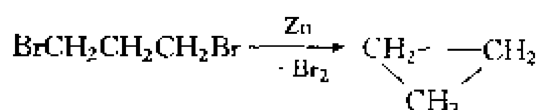


(29) 消除反应 elimination reaction

从一个有机化合物分子中脱去两个原子或基团的反应,称为消除反应,亦称消去反应。两个脱去的原子或基团,一为亲核部分,另一为亲电部分。它们可以从同一个原子也可以从不同的原子上脱去,生成比底物不饱和度增加的或环状的化合物。例如:



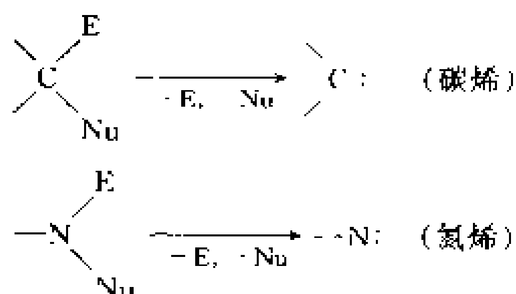




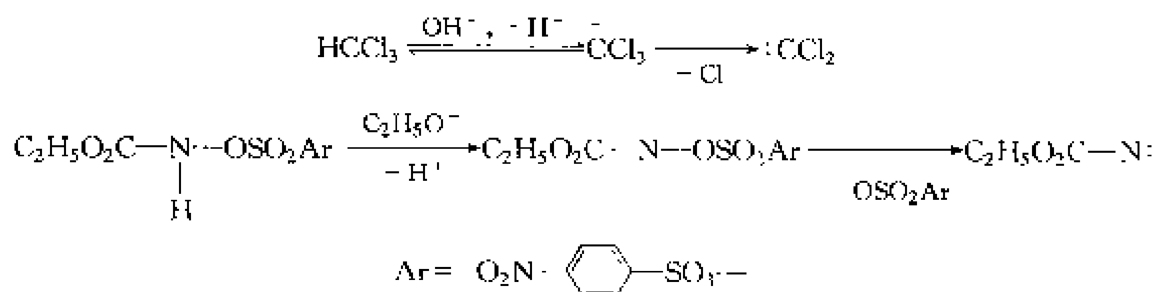
消除反应主要分为三种类型:α－消除、β－消除和 γ－消除,分别见有关词条。

(30) α－消除反应 α－elimination reaction

在一个有机化合物分子中,从同一个原子上脱去两个原子或基团生成碳烯或氮烯的反应,称为 α－消除反应,亦称 1,1－消除反应。

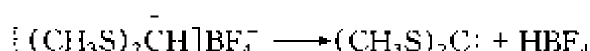


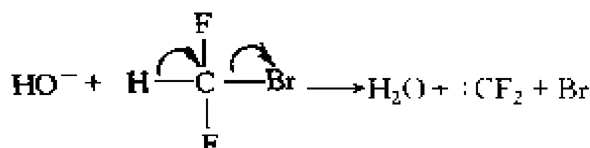
例如:



此反应一般经负离子中间体进行，但也有经碳正离子或同时消除两个原子或基团的协同机理进行的。例如：

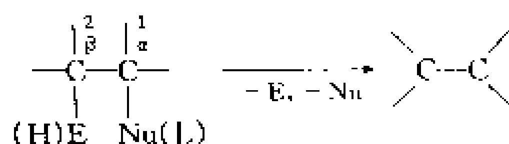




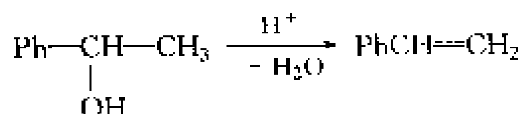


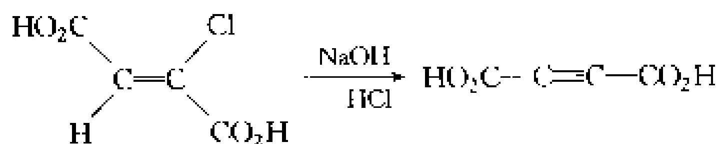
(31) β－消除反应 β－elimination reaction

在一个有机化合物分子中，从相邻的两个原子上各脱去一个原子或基团形成重键的反应，称为 β－消除反应。两个脱去的原子或基团，一个通常是质子，另一个被称为离去基团。与离去基团直接相连的碳原子叫 α(1)碳原子，相邻的是 β(2)碳原子，因此，这种消除反应称为 α,β－消除反应，简称 β－消除反应，亦称 1,2－消除反应。



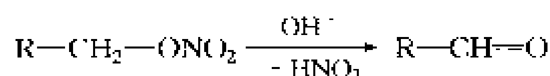
例如：

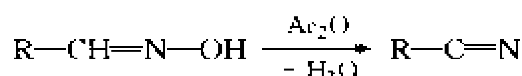




底物分子中相邻的两个原子之一也可以不是碳原子，这类化合物的消除

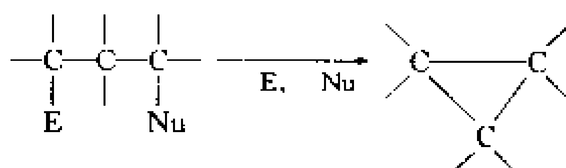
亦属于此范畴。例如：



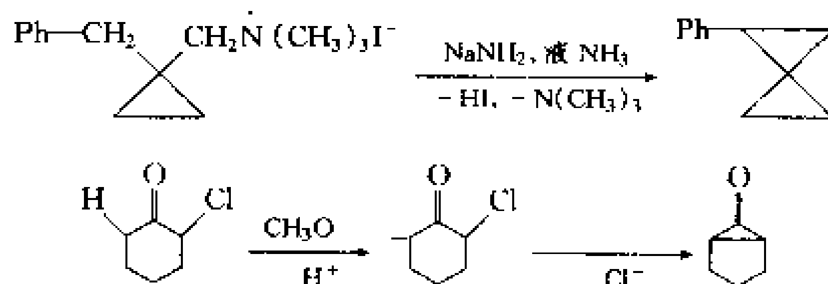


(32) γ－消除反应 γ－elimination reaction

在一个有机化合物分子中，两个脱去的原子或基团所连接的原子被另一个原子分开，当它们离去后，在原来所连接的原子之间形成一个新的 σ 键，生成三元环状化合物，这种反应称为 γ－消除反应，亦称 1,3－消除反应。



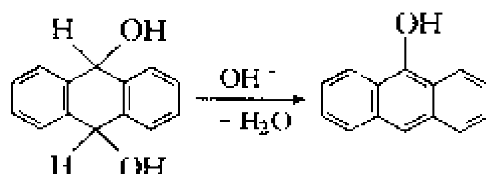
例如：



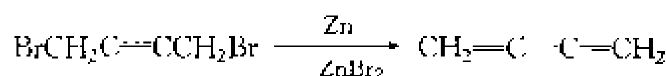
此类反应通常按照 E1cB 机理(见共轭碱单分子消除机理词条)进行。

(33) 1,4－消除反应 1,4－elimination reaction

在 Ar－C－C═C－C－B 型的有机分子中，从 1 和 4 位两个原子上各脱去一个原子或基团，与此同时不饱和键断裂生成共轭体系的反应，称为 1,4 消除反应或 1,4－共轭消除反应。例如：

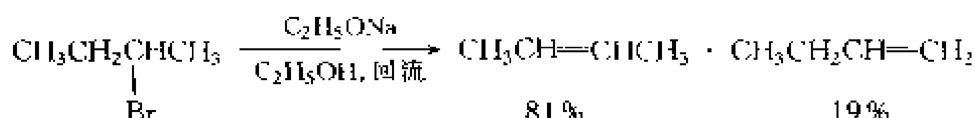






(34) Saytzeff 规则

不对称的有机化合物进行 β－消除反应时，主要生成双键碳原子上连有较多取代基的烯烃，称为 Saytzeff 规则，亦称 Saytzeff 消除或 Saytzeff 定向。例如：

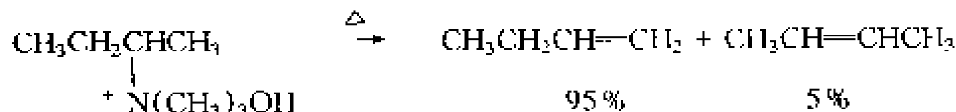


Saytzeff 规则的另一种表述是：不对称的有机化合物进行 β－消除反应时，氢原子是从含氢较少的 β－碳原子上除去。

按 Saytzeff 规则进行消除的化合物，在一般情况下多为中性化合物，如卤代烃、醇和磺酸烷基酯等。消除产物为热力学上比较稳定的烯烃，消除的定向受电子效应和空间效应的制约，与反应机理有关。

(35) Hofmann 规则

不对称的有机化合物进行 β－消除反应时，主要生成双键碳原子上连有较少取代基的烯烃，称为 Hofmann 规则，亦称 Hofmann 消除或 Hofmann 定向。例如：

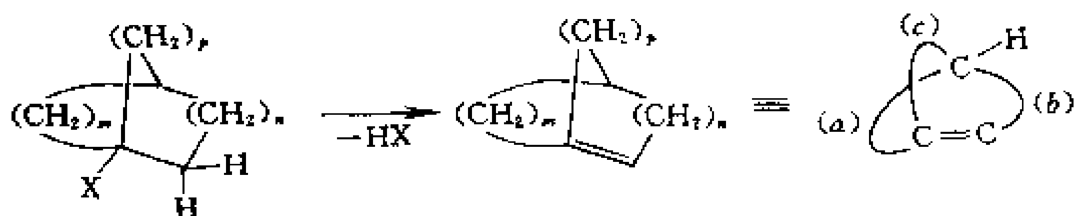


Hofmann 规则的另一种表述是：不对称的有机化合物进行 β－消除反应时，氢原子是从含氢较多的 β－碳原子上除去

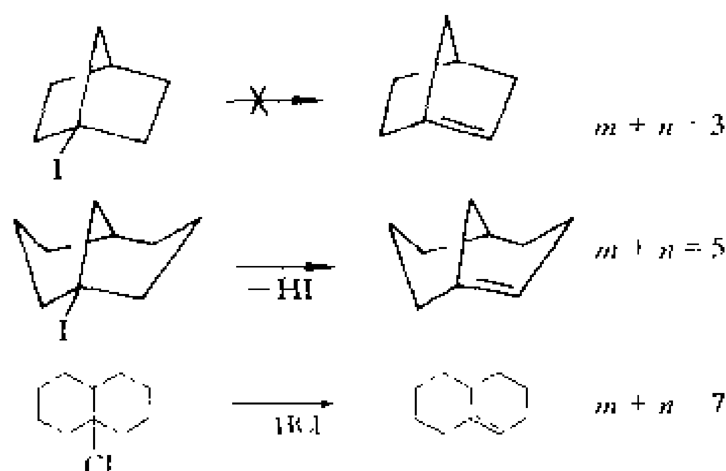
按 Hofmann 规则进行消除的化合物，通常多为镓型离子化合物，如季铵碱和叔锍盐等。消除产物为热力学上稳定性较差的烯烃，消除的定向受电子效应和空间效应的制约，与反应机理有关。

(36) Bredt 规则

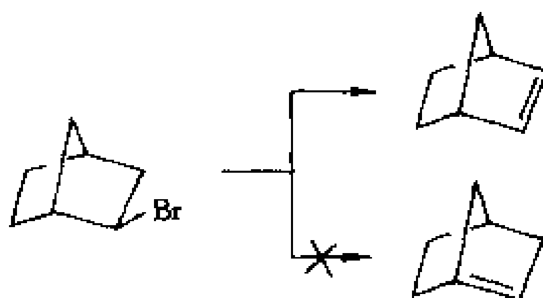
比较小的二环体系进行 β－消除反应时，桥头碳原子通常不能形成双键，只有当双键所在的反式构型的环［如下式中双键与(*a*)、(*b*)构成的环，即由双键与$(CH_2)_m$和$(CH_2)_n$所组成的环］至少有八个原子（下式中 $m+n\geqslant5$）时，桥头碳原子才能形成比较稳定的双键，称为 Bredt 规则。



例如：

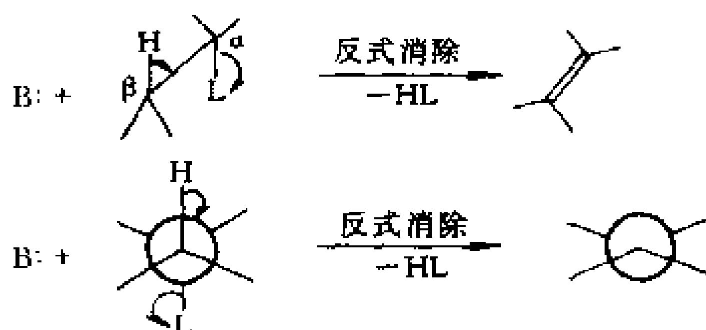


Bredt 规则是由经验得到的。最初的表述是：在稳定的桥环结构中，桥头位置不可能含有双键。前面的表述是现代说法。其实验根据是：目前已获得的比较稳定的最小反式环烯烃是反环辛烯。虽然反环庚烯作为活性中间体已被“捕获”，但其寿命极短，而迅速转变为比较稳定的其它化合物。2-溴二环[2.2.1]庚烷经消除只能得到二环[2.2.1]-2-庚烯，而不能得到二环[2.2.1]-1-庚烯(此化合物从未得到)。

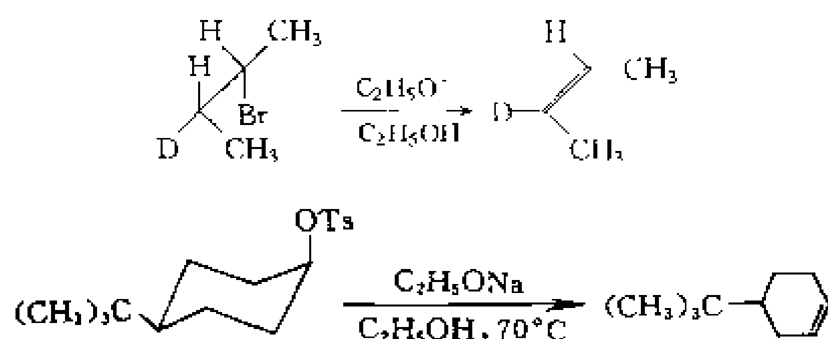


(37) 反式消除 trans (anti) elimination

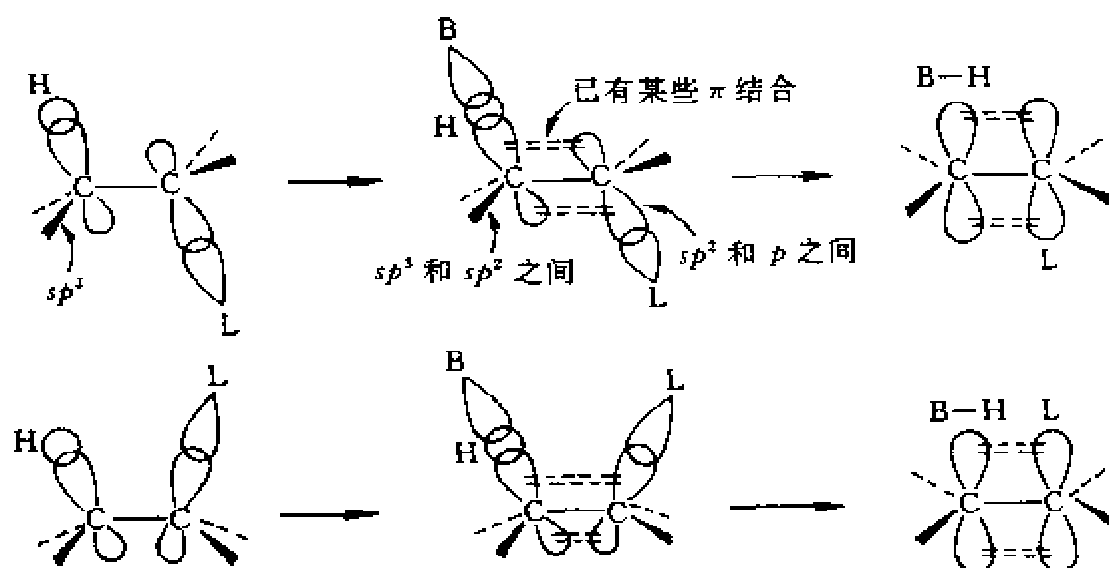
在双分子消除反应中，有一种消除的立体化学是，两个离去基团(其中一个多为 β-氢原子)和与之相连的两个碳原子处于同一平面内，当两个离去基团在 C—C 键的两侧(即处于对位交叉式)离去时，称为反式消除或反式消去，亦称对向消除或对向消去。如下列构象式所示：



例如：



由于底物的结构（立体异构体或异象体）不同，反式消除可以得到顺式或反式（或 Z 或 E）产物，在构象易变的体系（如链状化合物）中，顺式和反式消除理论上都是可能的，因为从上述构象式可以看出，H、C_α，C_β，L 都处在同一平面内，故消除是有利的。但在多数情况下，双分子的消除反应是以反式消除为主。反式消除的底物是对位交叉式构象，消除的过渡态亦是交错的，其中已有 π 键的特性而比较稳定；而顺式消除的底物是全重叠式构象，过渡态亦是全重叠的，因此反式消除比顺式消除具有较低的能量。即由于立体效应的影响，反式消除比顺式消除有利。其轨道示意图如下：

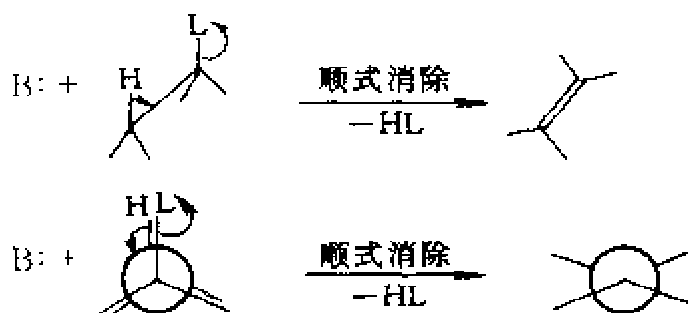


但底物的烃基结构、离去基团、亲核试剂和溶剂等诸因素对消除反应的立体化学结果都有影响。

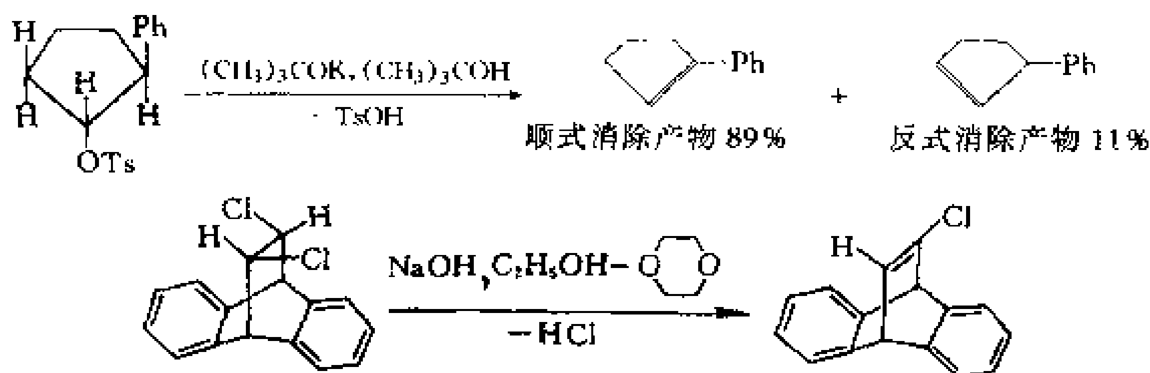
(38) 顺式消除 cis (syn) elimination

在双分子消除反应中，有一种消除的立体化学是，两个离去基团（其中一个多为 β-氢原子）和与之相连的两个碳原子处于同一平面内，当两个离去基

团处于C—C键的同侧(即处于重叠式)离去时,称为顺式消除或顺式消去,亦称同向消除或同向消去。如下列构象式所示:



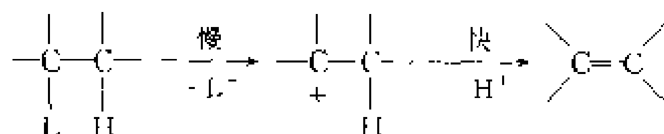
由于底物的结构(立体异构体或异象体)不同,顺式消除可以得到顺式或反式(或 Z 或 E)产物。双分子消除虽然一般以反式消除为主,但顺式消除也是已知的,如在某些消除反应中顺式消除与反式消除共存,对于一些结构特殊的化合物只发生顺式消除。例如:



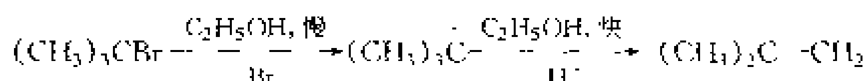
在消除反应中,如果过渡态具有明显的负离子特性,或者底物的结构和反应条件具有如下特点时,可以发生顺式消除:①β－H,β－C,α－C 和 L 能够达到 0°而不是 180°二面角,即 β－H 和 L 构成重叠式而不是对位交叉式构象;②顺式比反式 β－H 更活泼;③立体因素有利于顺式消除;④碱不仅以离子对形式存在,且其负离子起碱作用与 β－H 配位,而其正离子与离去基团配位。值得注意的是,乙酸酯等的热解消除虽然也是顺式消除,但它不属于离子反应,故有别于上述反应(见热解消除反应词条)。

(39) 单分子消除机理 mechanism of unimolecular elimination

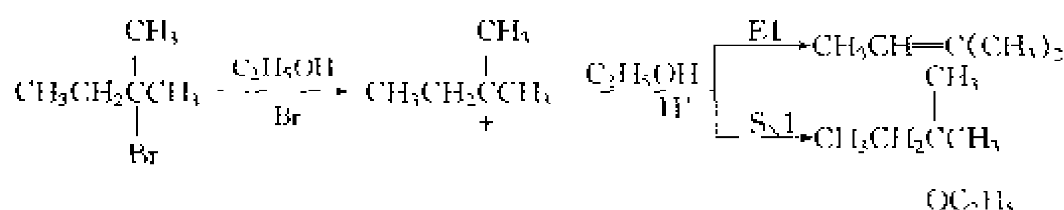
在 β－消除反应中,底物中的离去基团首先带着一对成键电子离去生成碳正离子,后者再失去一个 β－氢原子生成烯烃。反应分两步进行,第一步是速率控制步骤。这种反应机理称为单分子消除(消去)机理。按这种机理进行的反应亦称单分子消除(消去)反应,常用 E1 表示(E 代表消除,1 代表单分子)。



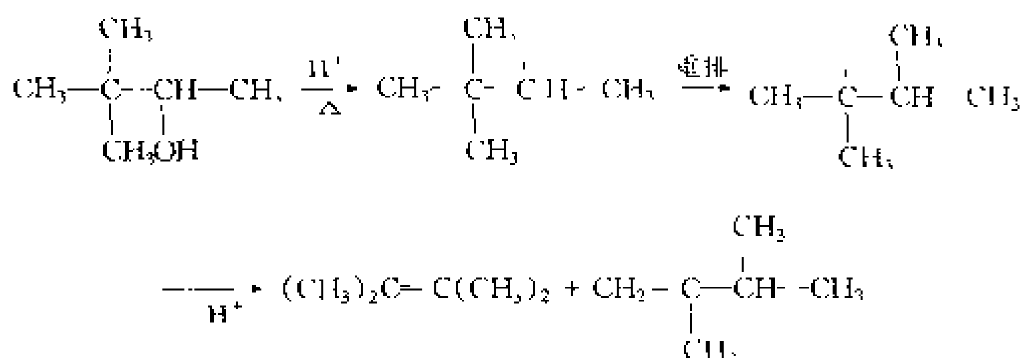
例如：



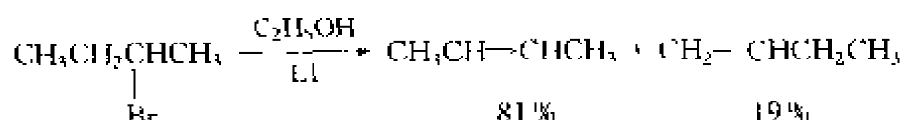
此反应的一般特点是：①反应速率只与底物的浓度成正比，动力学上是一级反应。②由于首先生成碳正离子中间体，因此 E1 和 S_N1 是相互竞争的，即生成消除产物的同时也有取代产物。例如：



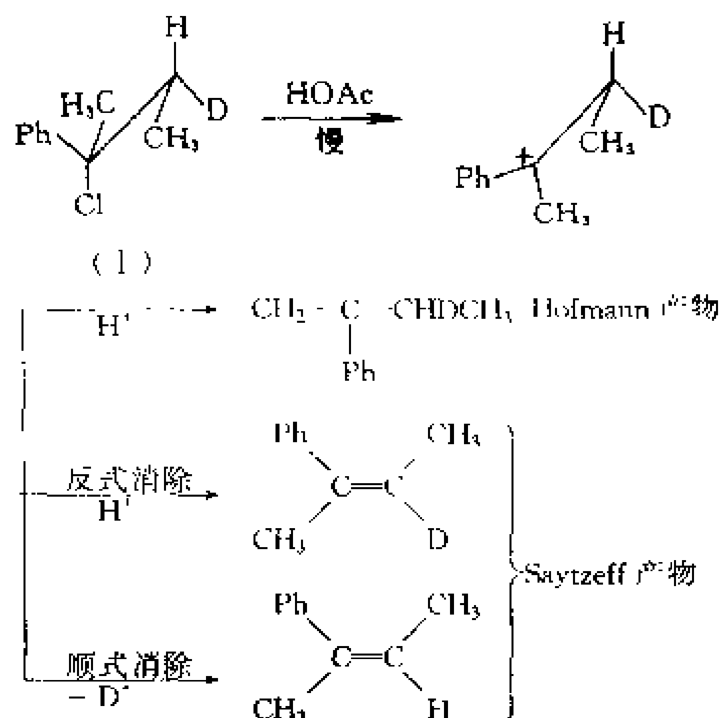
③由于首先生成的碳正离子倾向于重排成更稳定的碳正离子，因此按 E1 机理进行时，常常得到重排产物，例如：



④消除反应按 E1 机理进行时，消除反应的方向主要决定于生成的烯烃的稳定性，因此消除通常服从 Saytzeff 规则。例如：

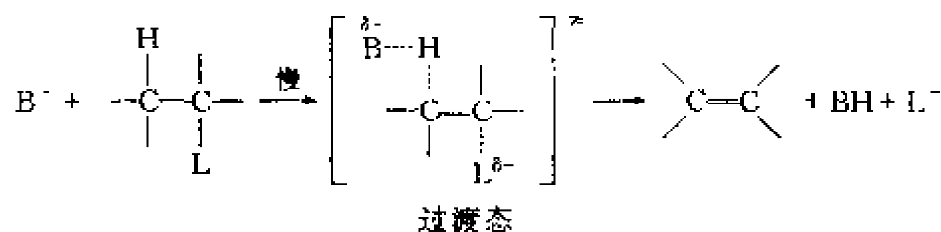


⑤由于生成平面型碳正离子，单分子消除通常没有立体选择性，即顺式和反式消除通常是相互竞争的。例如，下列化合物（Ⅰ）的消除产物主要是顺和反式 Saytzeff 产物。



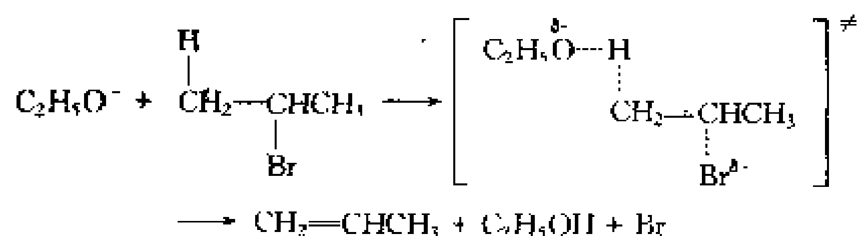
(40) 双分子消除机理 mechanism of bimolecular elimination

在 β－消除反应中，亲核试剂从底物夺取一个 β－氢原子，底物中的离去基团带着一对成键电子离去，同时在两个碳原子之间形成 π 键，反应协同进行，经过一个过渡态一步完成，最后生成烯烃，反应速率的控制步骤中有底物和试剂两者参加，这种反应机理称为双分子消除(消去)机理。按这种机理进行的反应亦称双分子消除(消去)反应。常用 E2 表示(E 代表消除，2 代表双分子)。



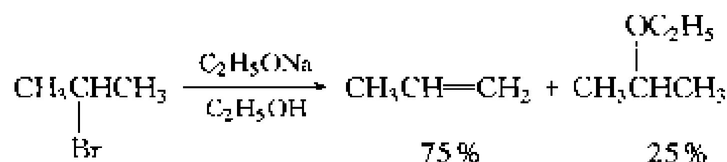
过渡态

例如：

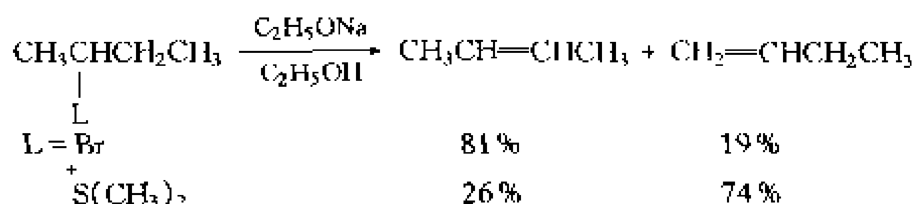


该反应通常具有如下特点：①反应速率与底物和试剂浓度的乘积成正比，动力学上是二级反应。②它与 S_N2 反应是相互竞争的，因此在进行消除反应

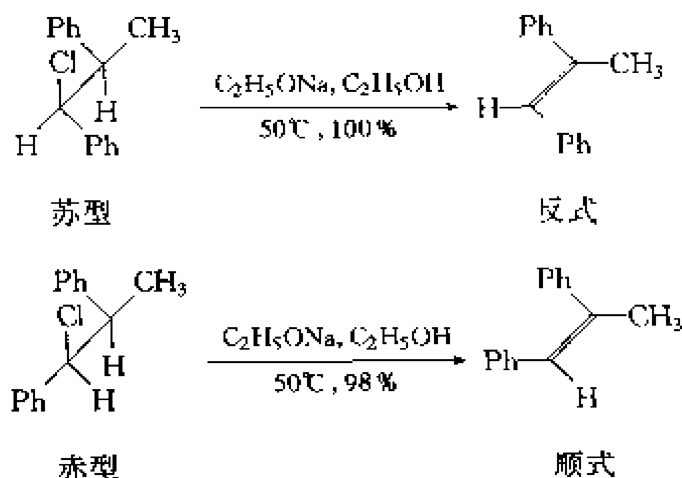
时，也有取代产物生成。例如：



③消除反应按 E2 机理进行时，消除反应的方向与底物结构有关。在多数情况下，不带电的底物如卤化物和磺酸酯等进行 E2 反应时，一般服从Saytzeff规则，而带电的底物如季铵碱和叔锍盐等则通常服从 Hofmann 规则，例如：

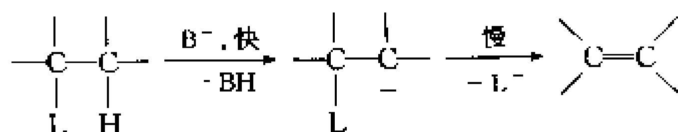


④在大多数情况下，双分子消除具有立体选择性——反式消除。例如：

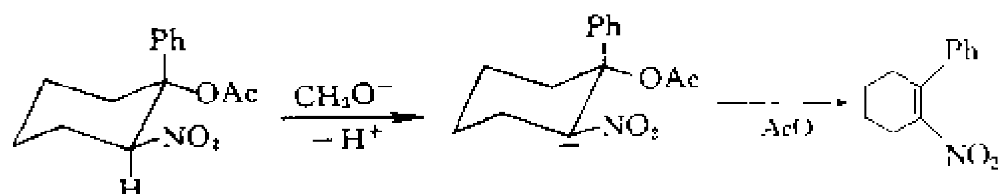


(41) 共轭碱单分子消除机理 conjugate base unimolecular elimination mechanism

在 β－消除反应中，碱首先夺取底物的 β－氢原子生成碳负离子中间体，随后离去基团带着一对成键电子从碳负离子脱去生成烯烃。反应分两步进行，反应速率的控制步骤是从底物的共轭碱脱去离去基团。这种机理称为共轭碱单分子消除机理。常用 E1cB 表示(E 代表消除，1 代表单分子，cB 代表共轭碱)。按这种机理进行的反应称为共轭碱单分子消除反应。在反应过程中生成了碳负离子中间体，故此机理有时亦称碳负离子机理。



例如：



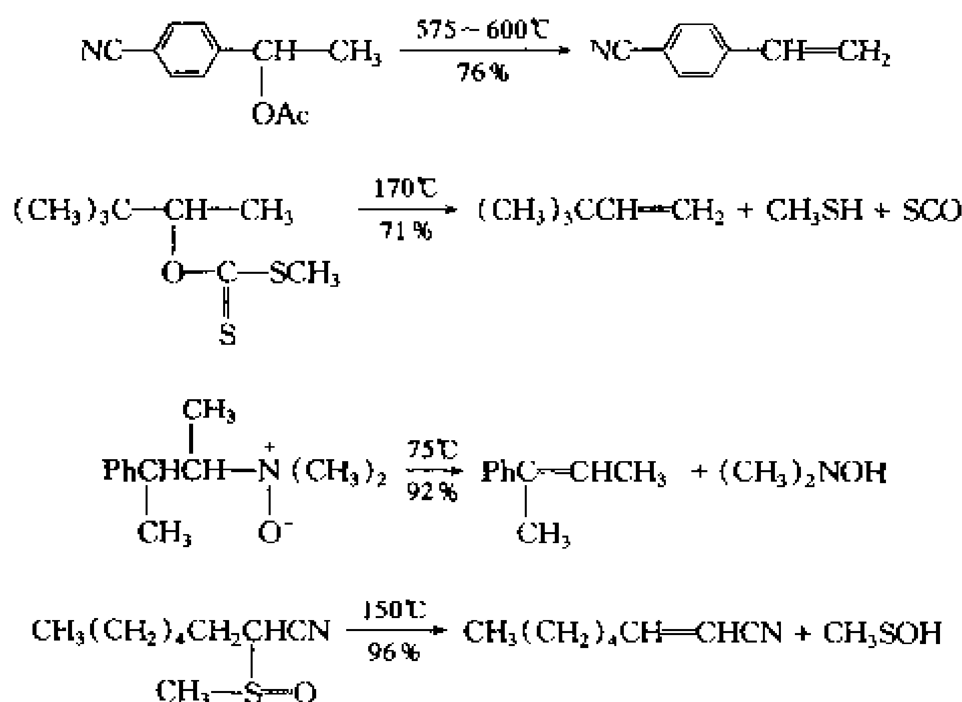
在 β－碳原子上连有硝基、羰基和氰基等强吸电基的底物，一般才有可能按此机理进行反应。此反应通常具有如下特点：①反应速率与底物和碱的浓度乘积成正比，动力学上为二级反应；②消除反应的定向，通常以Hofmann消除为主；③消除反应的立体化学，可以是顺式消除，或反式消除，或两者同时存在。目前已知肯定按 E1cB 机理进行的消除反应为数不多。

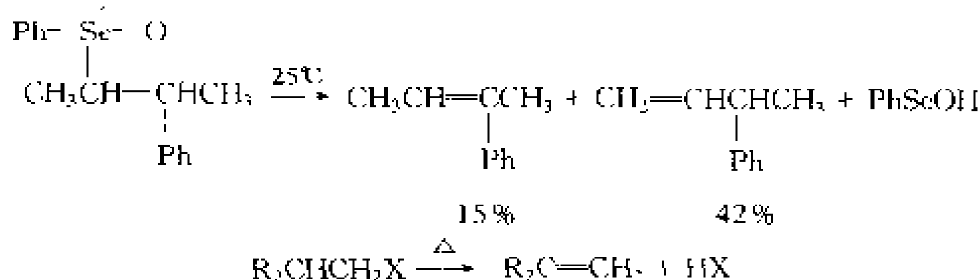
(42) 协同单分子消除 concerted unimolecular elimination

只有底物参与的一步消除反应，统称为协同单分子消除。其立体化学特征是顺式消除。能发生此类反应的化合物有多种，例如醋酸酯、黄原酸酯、氧化叔胺、亚砜和有机硒氧化物的热解消除反应(见热解消除反应词条)，以及某些环加成反应的逆反应——裂环(见裂环词条)。

(43) 热解消除反应 pyrolytic elimination reaction

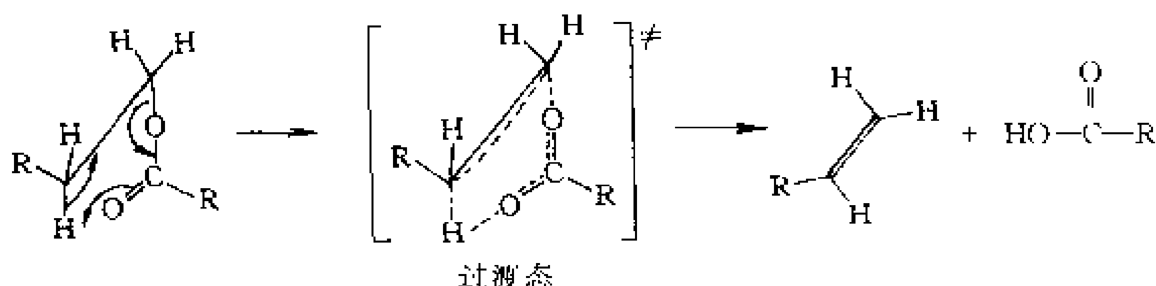
在无其它试剂存在下，只需加热而发生的消除反应，称为热解消除反应。可以发生这类反应的化合物有：羧酸酯、黄原酸酯(Chugaev 反应)、氧化叔胺(Cope反应)、亚砜、有机硒的氧化物、伯一卤化物和多卤化物等。例如：





除卤代烷外，其它五类化合物的热解消除反应的共同特点是：动力学上是一级反应；消除反应发生于分子内部，因此亦称分子内消除(Ei)反应；消除通过环状过渡态，是立体专一性的顺式消除；消除产物通常是热力学上比较稳定的烯烃。

关于乙酸酯等五类化合物的热解消除的反应机理，被认为是通过分子内四、五或六元环状过渡态完成的。例如，乙酸酯的热解消除反应机理可表示如下：

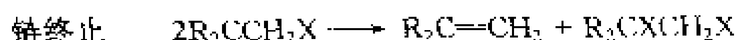


卤代烷的热解消除，通常认为大多数是按自由基机理进行的。

链引发 

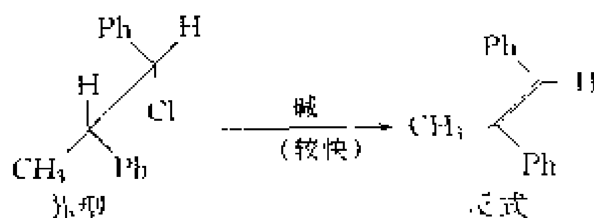
链增长 

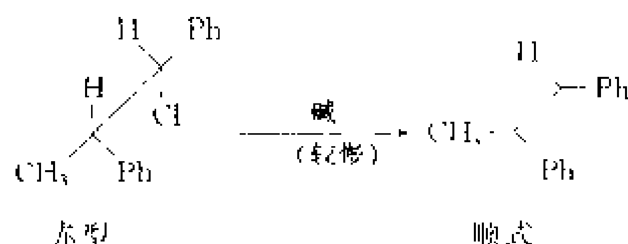


链终止 

(44) 重叠效应 eclipsing effect

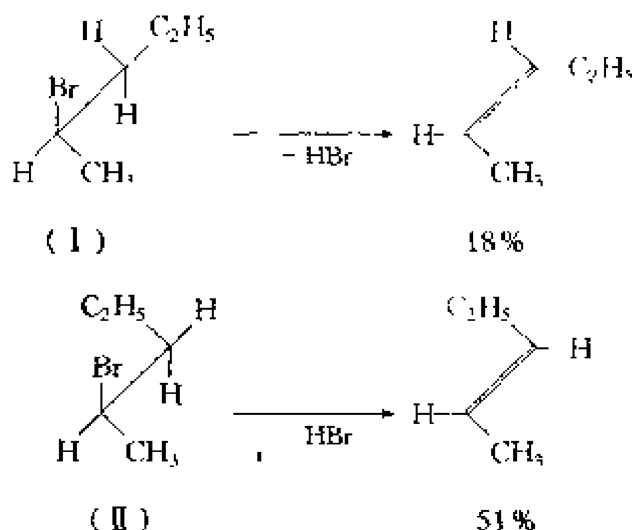
在双分子消除反应中，因底物采取的构象不同，使反应过程中过渡态的基团相互影响不同，造成反应不同，这种影响称为重叠效应，亦称顺位效应(cis effect)。例如，2－甲基－1，2－二苯基－1－氯乙烷的苏型和赤型异构体与碱作用生成1－甲基－1，2－二苯乙烯的反应，其中苏型比赤型反应快。





因为对于每一个异构体都需要达到反式消除的对位交叉式构象，在苏型异构体的构象中，主要由于β-苯基相对于α-苯基是对位交叉，而赤型中是邻位交叉，故苏型比赤型的能量低。在消除的过渡态中，由于碱的参加使过渡态更加拥挤，因此苏型比赤型反应快。

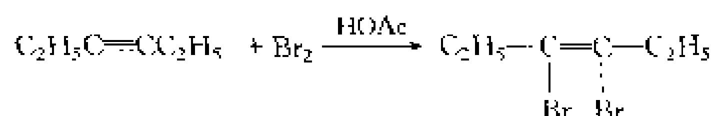
另外，重叠效应对于双分子消除生成顺式和反式烯烃的比例、消除反应的定向、热解消除反应和某些重排反应等均有可能起着重要作用。例如，$CH_2E—CABX$ 型化合物经消除生成烯烃的反应，当按 E2 机理进行时，由于其过渡态有两种稳定构象，故可能生成顺和反两种烯烃，但以何种为主，往往取决于重叠效应。如 2-溴戊烷发生 Saytzeff 消除有以下两种可能：

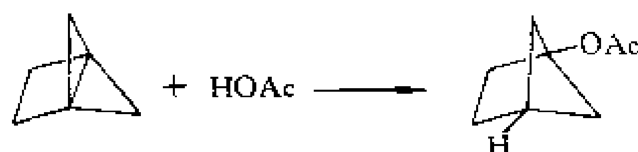


(Ⅰ)中的乙基位于溴原子和甲基之间，甲基处于乙基和氢原子之间；(Ⅱ)中的乙基位于溴原子和氢原子之间，甲基位于两个氢原子之间，故(Ⅱ)比(Ⅰ)稳定，因此消除主要按(Ⅱ)进行得到反式烯烃。这种类型的化合物，随 A，B 和 E 的体积增大，重叠效应增大。但重叠效应不是惟一影响因素，底物、离去基团、反应条件等对反应均有影响。

(45) 加成反应 addition reaction

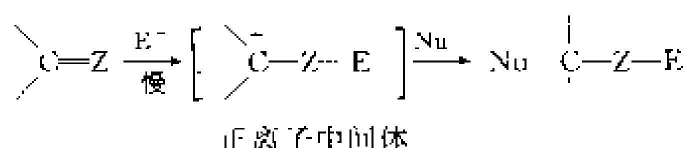
两个或两个以上分子彼此结合生成单一分子的反应，称为加成反应。能发生加成反应的底物最常见的是具有重键(双键和叁键)或含有小环的化合物。例如：





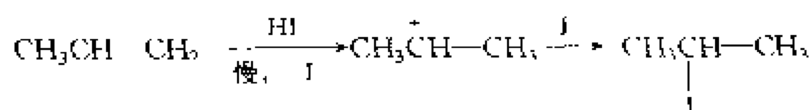
对于重键(如 C═C，C≡C，C═O，C═NR 和 C≡N 等)的加成反应，是在重键两端的原子上各加上一个原子或基团，随之分子的不饱和度降低。在这类加成反应中，根据试剂的特性及其加成过程中反应速率的控制步骤(即慢的一步)的不同，加成反应可分为以下四类：

亲电加成：

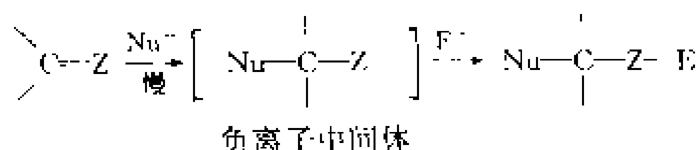


正离子中间体

例如：

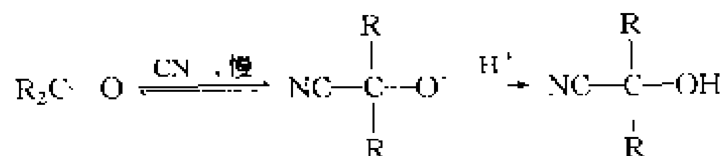


亲核加成：

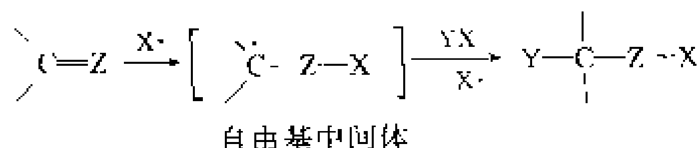


负离子中间体

例如：



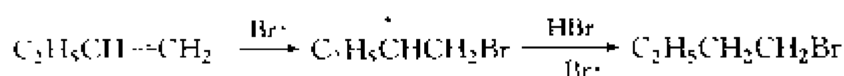
自由基加成：



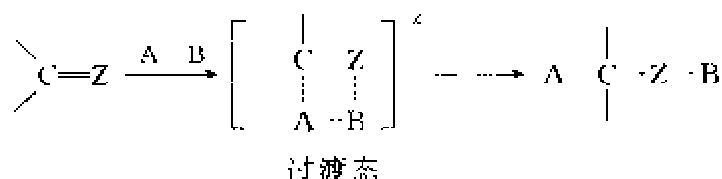
自由基中间体

例如：

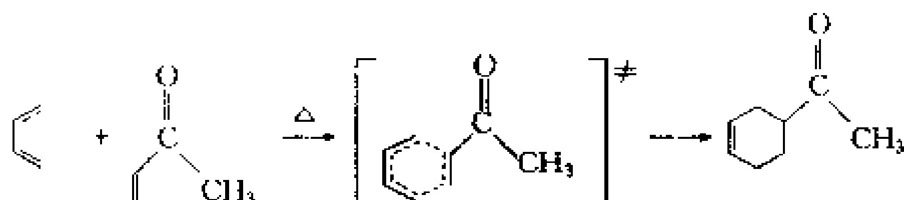
IA



协同加成：

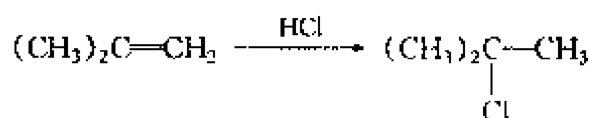


例如：

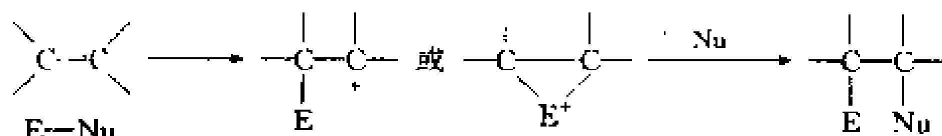


(46) 亲电加成 electrophilic addition

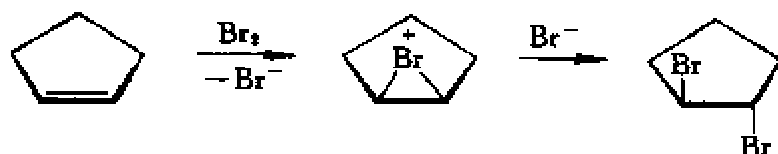
含有重键的化合物进行加成时，反应速率的控制步骤(即慢的一步)是亲电试剂首先进攻重键原子生成正离子中间体，然后正离子中间体再与亲核试剂反应生成产物，这种加成称为亲电加成。能发生亲电加成的底物通常是含在 C═C 双键和 C≡C 叁键的化合物。能发生亲电加成的试剂通常是 HOH, HX, HOCOR, $HOSO_3R$, HOR (H^+), HOAr, HSR, X_2, XX′(如 Br—Cl), XNRCOR, IOCOR, IN_3, $IONO_2$, RCO_3H(环氧化), RSX, RSeX, HOX, O_2NOCOR, R_2BH, R_2AlH, AcOHgX, R^+(聚合)等。例如：



亲电加成的反应机理可用通式表示如下：

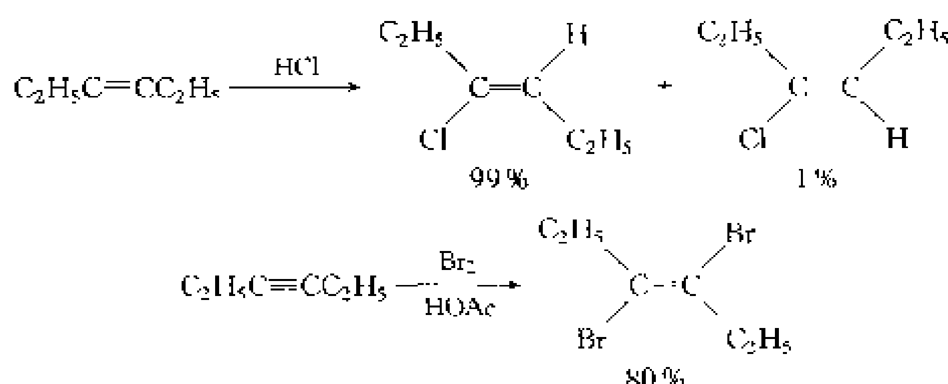


烯烃的亲电加成大多数是反式加成。例如：



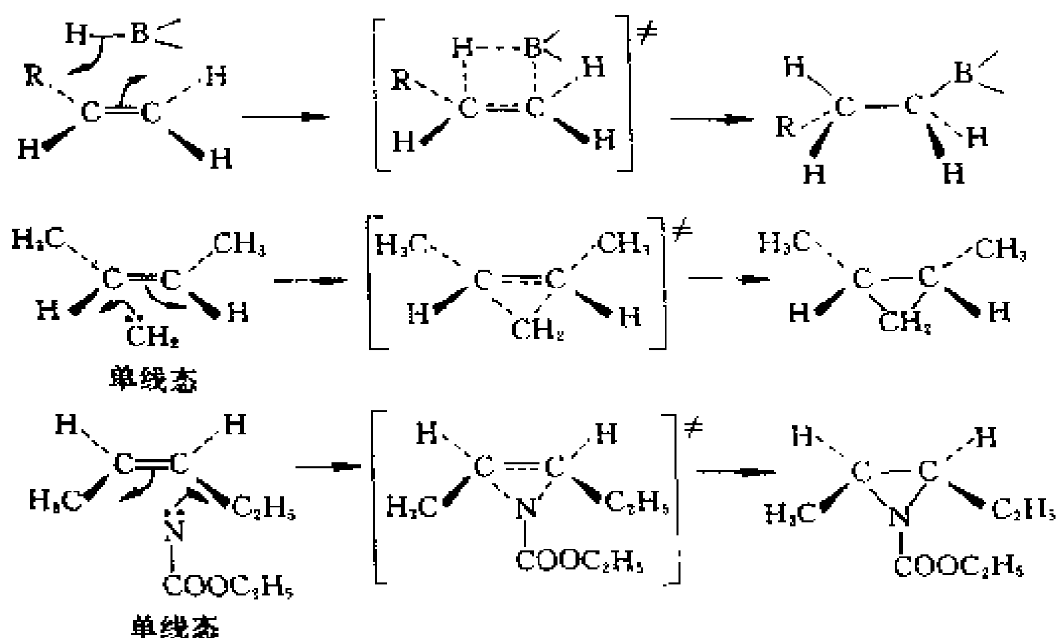
实用有机化学辞典

与烯烃一样，炔烃的亲电加成大多数也是反式加成。例如：



(47) 烯烃的协同亲电加成反应 concerted electrophilic addition reaction of alkene

烯烃亲电加成时，亲电试剂与两个双键碳原子进行协同的一步反应，只经过过渡态而不经过中间体生成产物，这种反应称为烯烃的协同亲电加成反应。例如，烯烃的硼氢化反应、烯烃与单线态碳烯和氮烯的加成反应等。



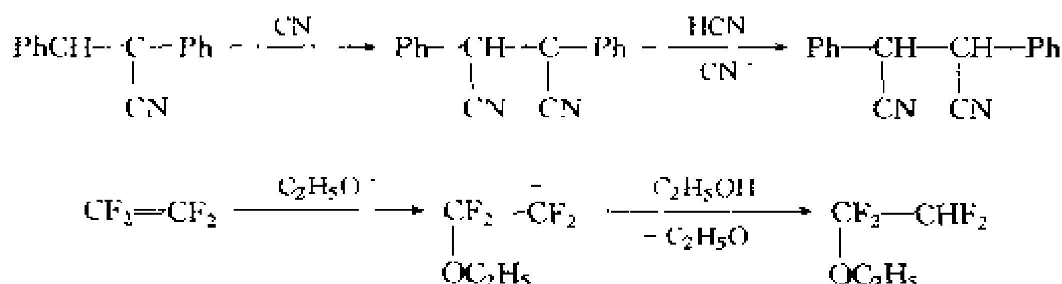
(48) 亲核加成 nucleophilic addition

在含有重键的化合物进行加成反应时，反应速率的控制步骤(即慢的一步)是亲核试剂首先进攻重键原子生成负离子中间体，然后亲电试剂与之反应生成产物，这种加成称为亲核加成(见加成反应词条)。能发生亲核加成的底物通常有以下几种类型。

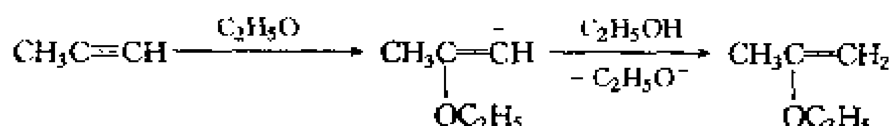
①含有碳碳重键的化合物：

ⓐ含有碳碳双键的简单烯烃，一般不进行亲核加成，只有当双键碳原子连

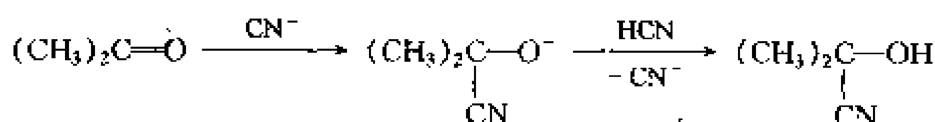
有强的和/或多的吸电基能稳定亲核加成生成的碳负离子中间体时，反应才容易进行。其底物的通式为：$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-Z$，Z 是 CHO，COR，$CO_2R$，C≡N，$NO_2$，SOR，$SO_2R$，$CF_3$ 等，以及多卤代烯（卤原子可以相同亦可不同）。例如：

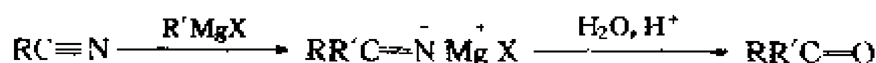


⑮炔烃比烯烃容易进行亲核加成，无论叁键碳原子上连接的是吸电基还是供电基。例如：

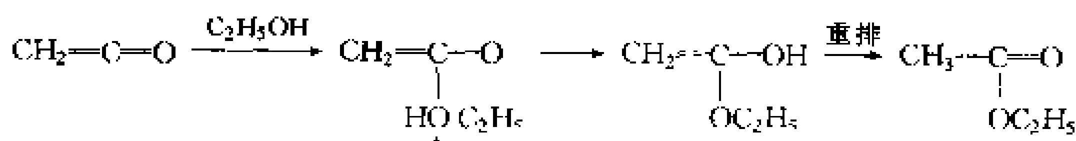


②杂烯，其通式为 >C=X，X 是能携带负电荷的电负性原子，如 >C=O，>C=N—，$>C=\overset{+}{N}<$，—C≡N，>C=S 等。例如：





③杂累烯，其通式为 X=Y=Z，其中至少有一个端位原子不是碳原子，如 —N=C=O，>C=C=O，$-\overset{+}{S}=C=\overset{-}{N}$，—N=C=S，O=C=O，S=C=S 等。例如：



$$O=C=O \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3-\underset{\displaystyle O^-Mg^+I}{\underset{|}{C}}=O \xrightarrow[Mg(OH)I]{H_2O,\ H^+} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=O$$

(49) Markovnikov 规则

不对称烯烃与卤化氢等不对称试剂进行亲电加成时，氢原子加到含氢较多的双键碳原子上，卤原子加到含氢较少的双键碳原子上。这是 1869 年俄国化学家 Markovnikov 根据一些实验结果总结出来的一条经验规则，称为 Markovnikov规则。例如：

$$(CH_3)_2C=CH_2 + HCl \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

这种加成产物与 Markovnikov 规则是一致的，称为 Markovnikov 加成或正常加成。Markovnikov 规则的这种加成位置(加成取向)的选择性，可用电子效应来解释，即不对称烯烃与不对称试剂进行亲电加成的位置与生成的碳正离子中间体的稳定性有关。碳正离子中间体越稳定，则相应的过渡态所需要的活化能越低，越容易生成。例如，异丁烯与氯化氢的加成，有两种可能的取向，而生成两种可能的碳正离子中间体(Ⅰ)和(Ⅱ)：

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{HCl} \underset{(\text{Ⅰ})}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}-CH_3} + \underset{(\text{Ⅱ})}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{+}{C}H_2}$$

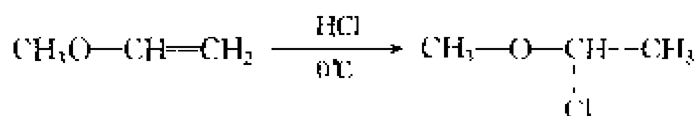
碳正离子(Ⅰ)和(Ⅱ)相比，(Ⅰ)中的缺电子碳原子上连有三个甲基，它是叔烷基正离子，而(Ⅱ)中的缺电子碳原子上连有一个异丙基，它是伯烷基正离子。由于(Ⅰ)中三个甲基的供电诱导效应和供电超共轭效应降低(分散)缺电子碳原子上的正电荷比(Ⅱ)中一个异丙基的供电诱导效应和供电超共轭效应多，从而使碳正离子(Ⅰ)的能量降低得比(Ⅱ)多，故(Ⅰ)的稳定性比(Ⅱ)大。事实上，此反应几乎 100% 的经(Ⅰ)生成叔丁基氯。

除不对称烯烃外，烯烃的衍生物和不对称炔烃及其衍生物与不对称试剂进行亲电加成时，许多也是按 Markovnikov 规则进行的。例如：

$$ClCH=CH_2 \xrightarrow{HCl} Cl_2CH-CH_3$$

$$n-C_3H_7C\equiv CH \xrightarrow{HBr} n-C_3H_7\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{HBr} n-C_3H_7\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

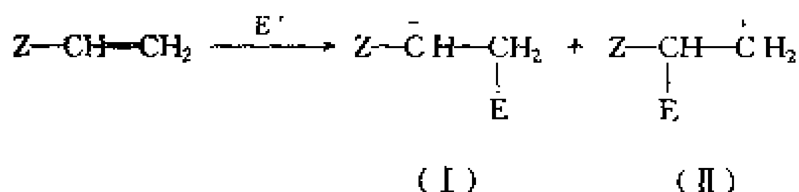




由以上可以粗略地看出，烯烃的双键碳原子上连有 X, O, N 等具有未共用电子对的原子或基团，如 OH, OR, OCOR, NH_2, NHR, NR_2, NHCOR 等，加成产物仍符合 Markovnikov 规则。但烯烃双键碳原子上连有强吸电基时，如 CF_3, COOH, CN, $\overset{+}{N}(CH_3)_3$, NO_2 等，加成反应的方向违反 Markovnikov 规则——反－Markovnikov 加成（见反－Markovnikov 加成词条）。例如：



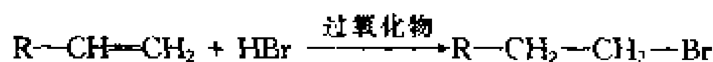
总之，Markovnikov 规则一般适用于双键和叁键碳原子上连有供电基的烯烃和炔烃所进行的亲电加成反应。值得注意的是：不对称试剂与不对称烯烃（炔烃）进行亲电加成，加成的取向主要决定于双键（叁键）碳原子上连有的取代基，它通过电子效应影响反应过程中生成的碳正离子中间体的稳定性，越稳定的碳正离子越容易生成。如下式所示：

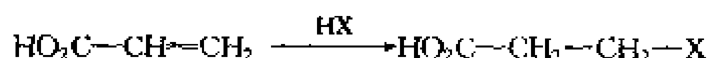


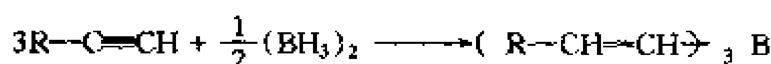
当 Z 是供电基时，碳正离子（Ⅰ）比（Ⅱ）稳定。反之，Z 是吸电基时，碳正离子（Ⅱ）比（Ⅰ）稳定，因此取代基 Z 不同时，亲电加成的方向不同。

(50) 反－Markovnikov 加成

不对称烯烃与卤化氢等不对称试剂加成时，氢原子加到含氢较少的双键碳原子上，卤原子等加到含氢较多的双键碳原子上，这种加成产物与 Markovnikov规则是相反的，称为反－Markovnikov 加成或反常加成。例如：

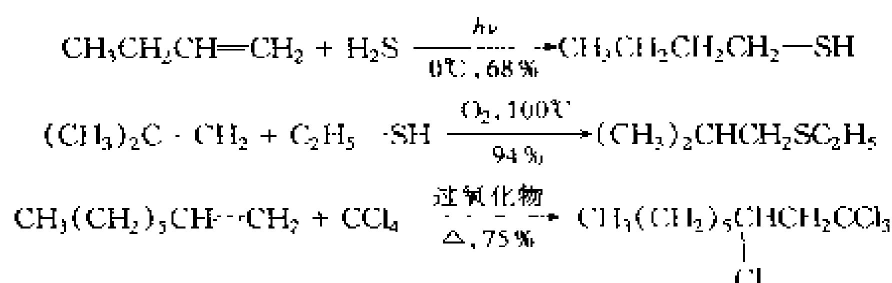




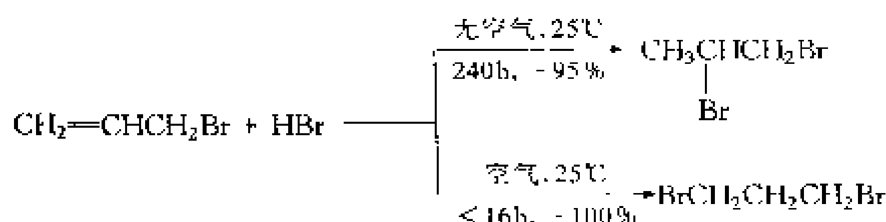


反－Markovnikov 加成发生的原因，与底物（见 Markovnikov 规则词条）、试剂和反应条件有关。由上式可以看出，卤化氢、硼烷对不对称烯烃（炔烃）的

加成是反－Markovnikov 加成的，除此之外，硫化氢、硫醇和多卤代烷（如 CCl_4 等）与不对称烯烃的加成也是反－Markovnikov 加成。例如：

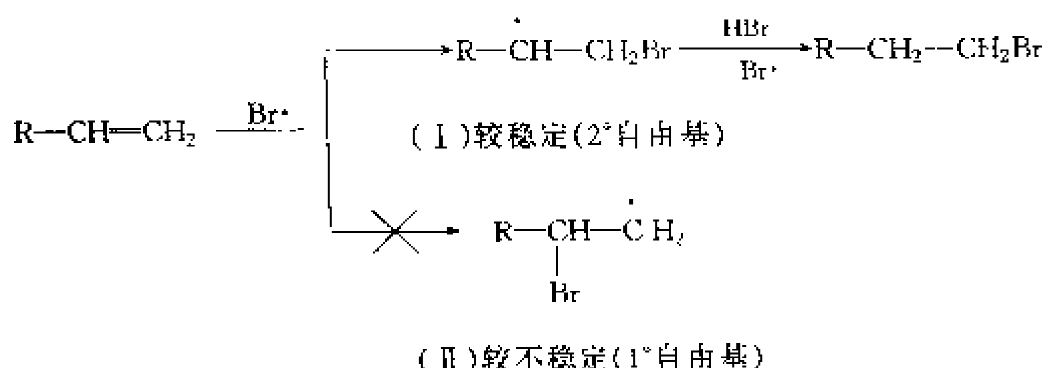


另外，反应条件不同加成产物不同。例如，烯丙基溴与溴化氢的加成反应，在无空气存在下，得到正常加成产物，但在空气存在下，生成反－Markovnikov 加成产物：



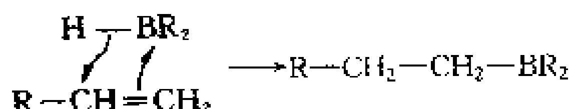
试剂和反应条件不同导致加成产物不同，是因反应机理不同。溴化氢、硫化氢、硫醇和多卤代烷（如 CCl_4，CBr_4 等）在空气或光等条件下按自由基机理进行，越稳定的自由基越容易生成。如下式中的自由基（Ⅰ）比（Ⅱ）稳定，故反应经（Ⅰ）生成反－Markovnikov 加成产物：





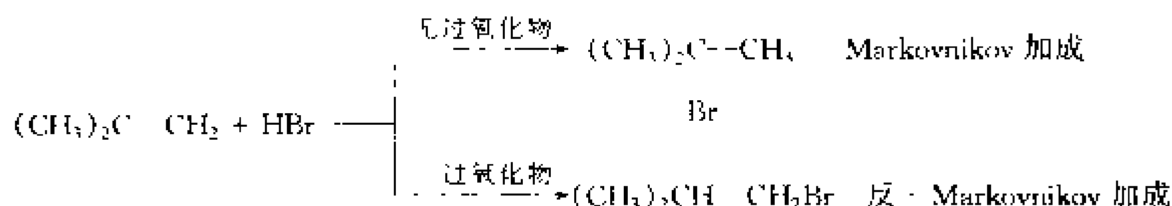
（Ⅱ）较不稳定（1°自由基）

硼氢化反应则是按协同机理进行。即重键碳原子之一将电子转移到硼的空轨道中，氢将电子转移到另一个双键碳原子上，生成反－Markovnikov 加成产物：



(51) 过氧化物效应 peroxide effect

在过氧化物存在下，溴化氢与不对称烯烃加成生成反－Markovnikov 加成产物，这种由于过氧化物的存在而引起加成定向的逆转，称为过氧化物效应或Kharasch效应。例如：



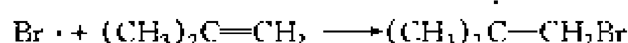
其反应机理如下：

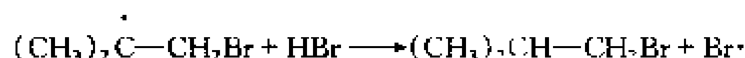
链引发





链增长



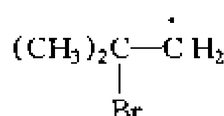


链终止

自由基⟶分子

由于越稳定的自由基能量越低，越容易生成。在上述反应中，异丁烯与溴原子的加成可能生成（Ⅰ）和（Ⅱ）两种自由基：

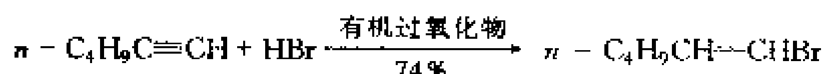




（Ⅰ）比较稳定（叔自由基）　　（Ⅱ）比较不稳定（伯自由基）

由于电子效应的影响，自由基（Ⅰ）比（Ⅱ）稳定，因此反应按生成自由基（Ⅰ）的途径进行，得到反－Markovnikov 加成产物。

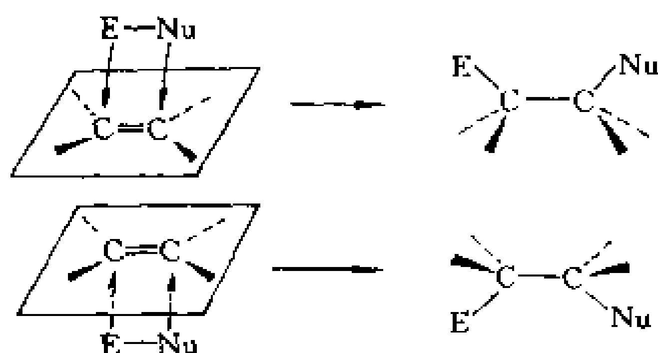
除溴化氢外，氟化氢、氯化氢和碘化氢与烯烃的加成均不存在过氧化物效应。除烯烃外，炔烃与溴化氢的加成也存在过氧化物效应。例如：



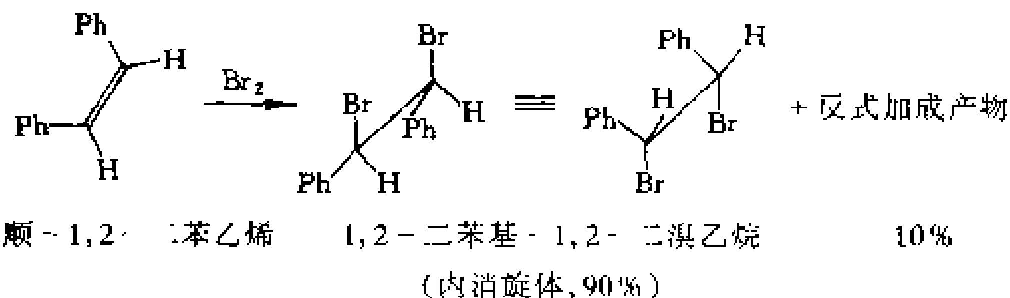
(52) 顺式加成 syn addition

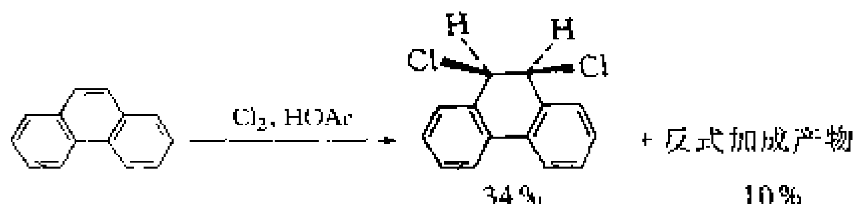
试剂与烯烃进行加成反应时，试剂的两个原子或基团从烯烃的两个双键

碳原子和与之直接相连的四个原子所在平面的同侧(同面)与 π 键进行加成，称为顺式加成。

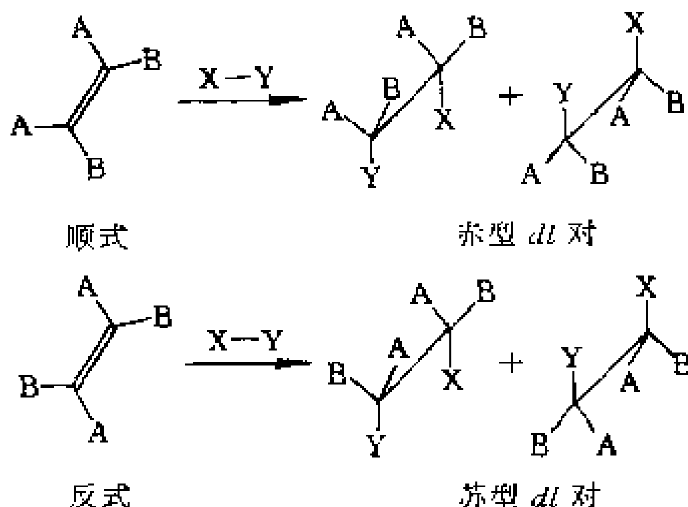


例如，下列化合物以顺式加成为主。



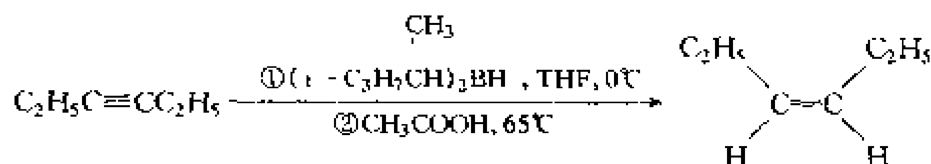


当 ABC═CBA 型底物与 X—Y 型试剂进行顺式加成时，顺式异构体生成赤型 *dl* 对产物；反式异构体生成苏型 *dl* 对产物。



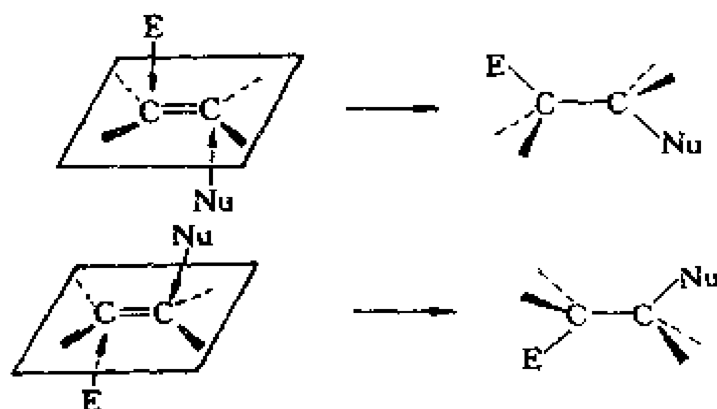
当 X=Y 时(如 Br_2),则顺式异构体的顺式加成生成的赤型 *dl* 对为内消旋体(只得一种产物)。如前面提到的顺-1, 2-二苯乙烯与溴进行顺式加成,生成内消旋的 1,2-二苯基-1, 2-二溴乙烷。

炔烃及其衍生物的 C≡C 叁键也能发生顺式加成,其中 AC≡CA 型化合物,顺式加成得到顺式烯烃。例如:

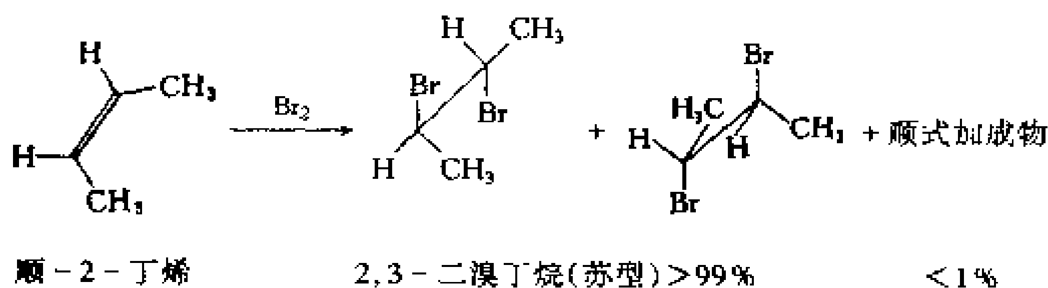


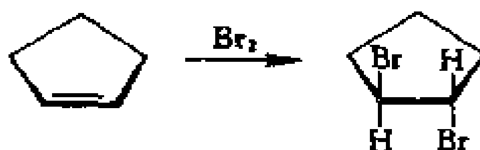
(53) 反式加成 *anti addition*

试剂与烯烃进行加成反应时,试剂的两个原子或基团从烯烃的两个双键碳原子和与之直接相连的四个原子所在平面的两侧(两面,对面)与 π 键进行加成,称为反式加成。



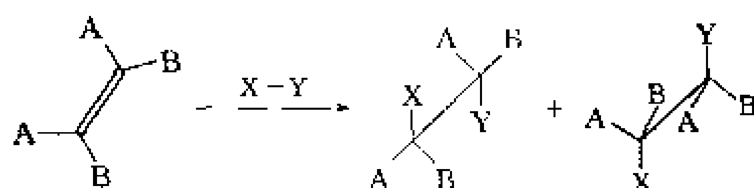
例如,下列化合物以反式加成为主。



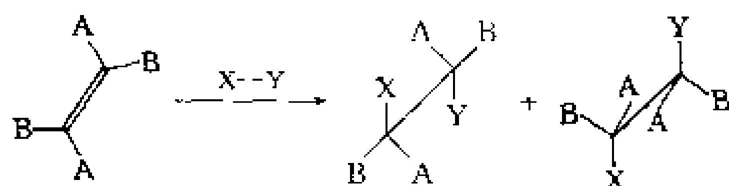


当 ABC=CBA 型底物与 X—Y 型试剂进行反式加成时,顺式异构体生

成苏型 *dl* 对产物；反式异构体生成赤型 *dl* 对产物。

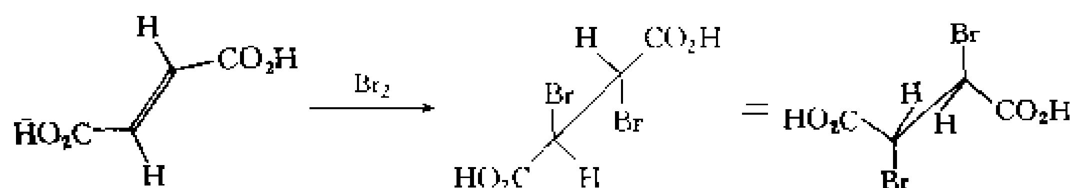


顺式　　　　　　　　　　苏型 *dl* 对

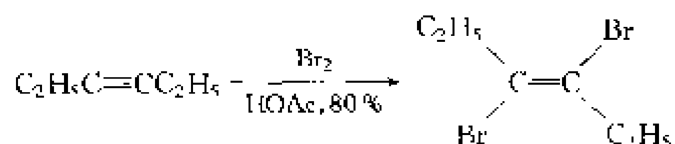


反式　　　　　　　　　　赤型 *dl* 对

当 X＝Y 时（如 Br_2），则反式异构体的反式加成生成的赤型 *dl* 对为内消旋体（只得一种产物）。例如：

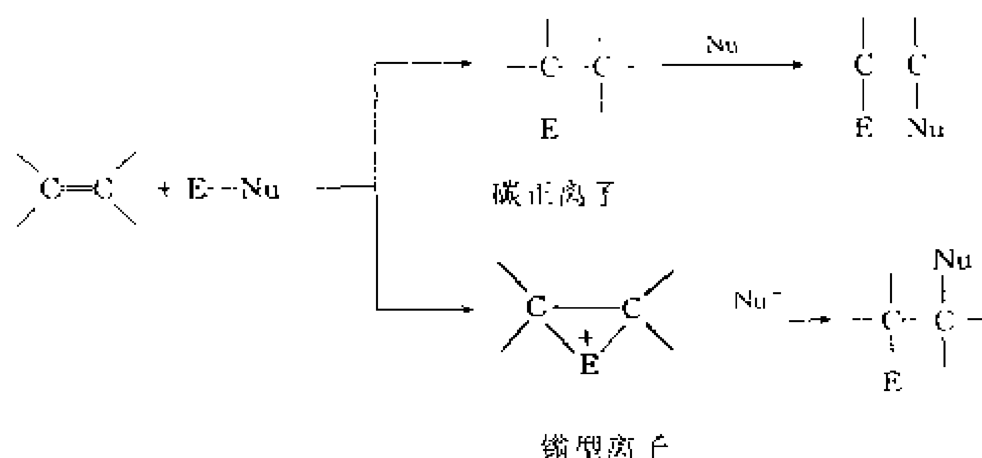


大多数烯烃的亲电加成是反式加成。炔烃及其衍生物的 C≡C 叁键也能进行反式加成，其中 AC≡CA 型化合物，反式加成得到反式烯烃。例如：



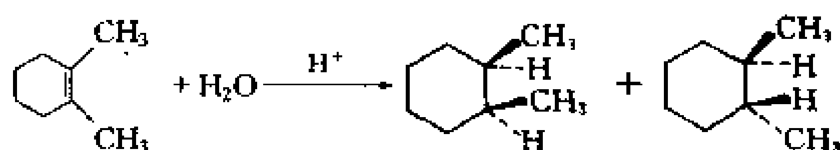
(54) 双分子亲电加成 bimolecular electrophilic addition

在烯烃等的亲电加成反应中，反应速率的决定步骤涉及底物和试剂两个分子之间的变化，动力学一般表现为二级反应，$v \propto$[底物][试剂]，这种加成称为双分子亲电加成。可用 Ad_E2 表示（Ad 代表加成，E 代表亲电，2 代表双分子）。在这类反应中，加成分两步进行，首先是试剂的亲电部分进攻烯烃中的 π 键，这是反应速率的决定步骤，随后是试剂的亲核部分快速与生成的正离子中间体结合。该反应有两种机理——碳正离子机理和鎓型离子机理：

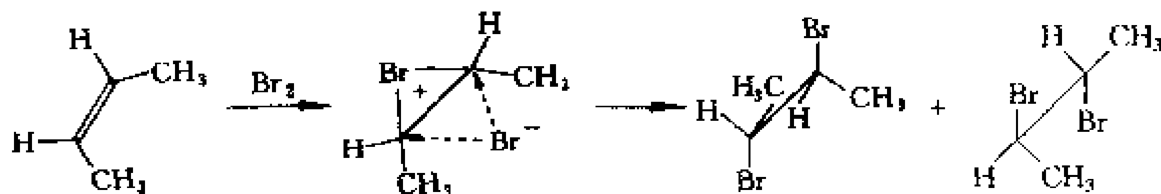


加成反应究竟按何种机理进行，与底物的结构、试剂的性质和反应条件等因素有关。例如，从元素周期表的第三周期以上元素构成的亲电试剂，如卤素(Cl_2，Br_2，I_2)、次卤酸(HOCl，HOBr)、异氰酸碘(INCO)、叠氮化碘(IN_3)、烷或芳硫基氯(RSCl，ArSCl)、汞盐[$(CH_3COO)_2Hg$，HgX_2]等，与烯烃的亲电加成通常按鎓型离子机理进行。而氯化氢等与烯烃的亲电加成则主要按碳正离子机理进行。

双分子亲电加成按碳正离子机理进行时，由于碳正离子是平面构型，因此加成通常不具有立体选择性。例如，顺－1，2－二甲基环己烯的酸性水合反应，生成大约等量的顺、反异构体：



按鎓型离子机理进行时，由于试剂的亲核部分从体积较大的鎓型离子中间体的背面进攻原双键碳原子之一，生成反式加成物，故具有立体选择性。例如，顺－2－丁烯与溴加成，生成一对苏型外消旋体：

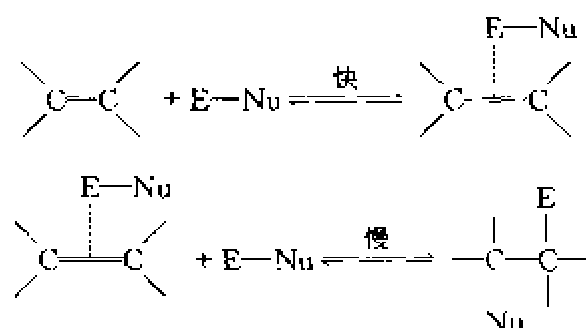


(55) 三分子亲电加成 termolecular electrophilic addition

在烯烃等的亲电加成反应中，反应速率的决定步骤涉及三个分子的碰撞，动力学测定对试剂显示二级，对底物为一级，即 $v \propto$[底物][试剂]^2，这种加成称为三分子亲电加成。可用 Ad_E3 表示(Ad 代表加成，E 代表亲电，3 代表三

分子)。在这类反应中,两分子试剂从烯烃平面的两侧进攻双键碳原子,一分子试剂起亲电试剂作用,而另一分子则起亲核试剂作用,但总的是以亲电性为主。

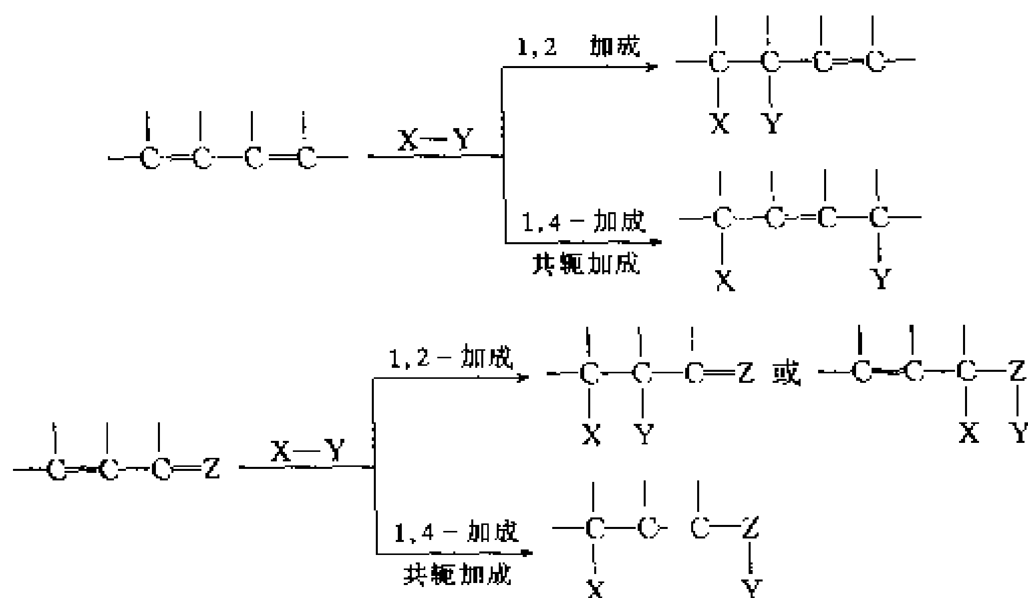
在三分子反应中,可能是底物与一分子试剂形成 π - 络合物,这一步是快速的平衡;然后第二个试剂分子从背面进攻导致生成反式加成物,这一步是反应速率的控制步骤:



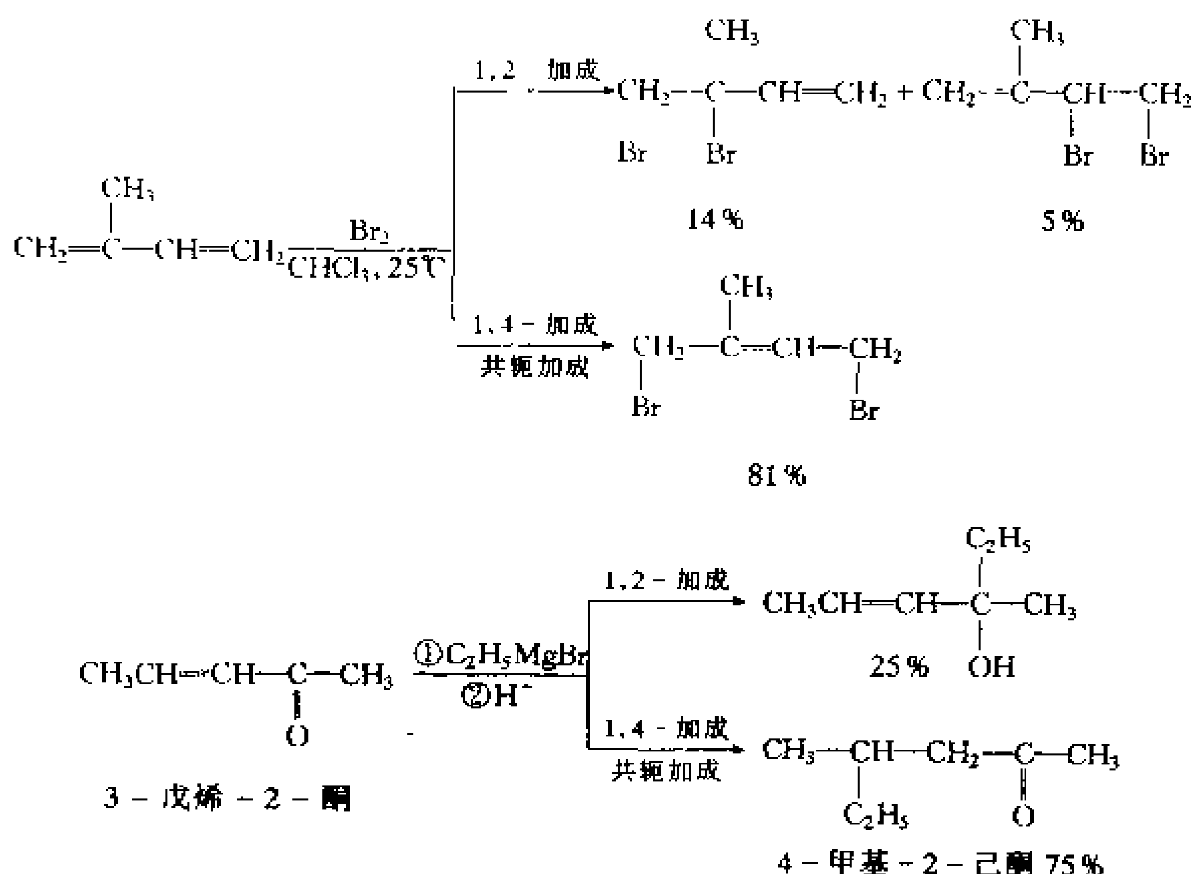
三分子反应是很少见的。动力学研究表明,氯化氢和溴化氢与烯烃的加成反应表现为三级动力学,即 $v \propto$[烯烃][HX]^2。例如,氯化氢与 2 - 甲基 - 1 - 丁烯、2 - 甲基 - 2 - 丁烯、1 - 甲基环戊烯和环己烯的加成;溴化氢与环戊烯的加成等。又如溴与烯烃的加成,当溴的浓度较低时,是二级反应动力学;但浓度较高时,也表现出三级反应动力学。

(56) 共轭加成 conjugate addition

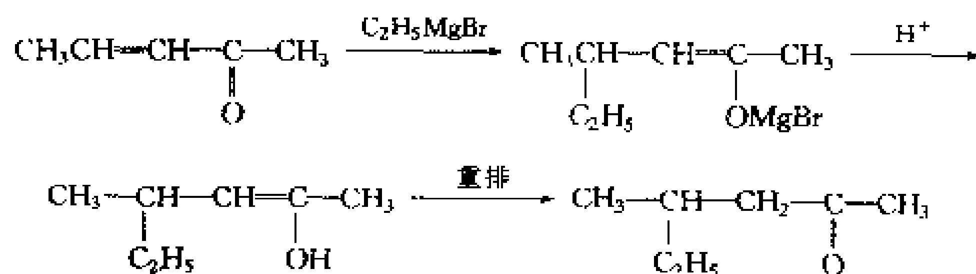
在共轭体系中,加成可以发生在共轭体系的两端,亦可发生在其中任何一个双键上。发生在单一双键上的加成称为 1,2 - 加成,而在共轭体系两端发生的加成称为共轭加成(1,4 - 加成或 1,6 - 加成等)。其通式如下:



上式中的 C═Z 代表 C═O，COR，COOR，$CONH_2$，CN，NO_2，SOR，SO_2R 等。X—Y 既可以是亲电试剂(对于 C═C C═C，C═C—C═C 体系等)，也可以是亲核试剂(对于 C═C—C═Z 体系)。例如：



上述 3-戊烯-2-酮加成生成 4-甲基-2-己酮的反应，从产物看是 1,2-加成(或 3,4-加成)，而非共轭加成(1,4-加成)，但实际上它是通过 1,4-加成经重排后得到 1,2-加成产物，这种情况应属于共轭加成(1,4-加成)，即

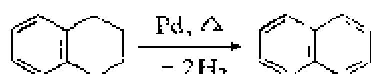


在 C═C—C═Z 体系的共轭加成中，这种形式上是 1,2-加成产物而实际上是1,4-加成(共轭加成)的结果是很普遍的。

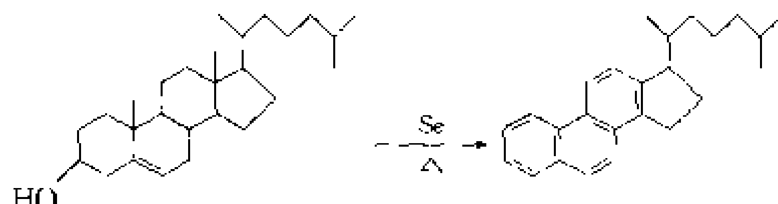
(57) 芳构化 aromatization

芳构化最初是指氢化芳香族化合物经脱氢转变成芳香族化合物的反应。

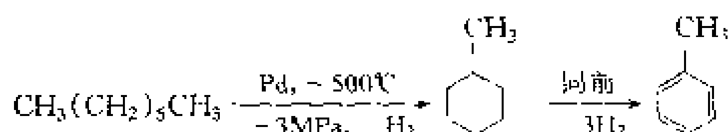
例如：



芳构化反应在有机合成和天然产物的构造分析中有重要意义。例如，过去曾将胆固醇经芳构化得到菲的衍生物，从而确定了胆固醇的碳骨架。



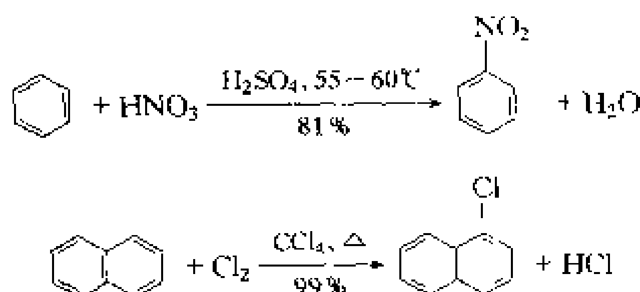
在石油工业中，环烷烃和烷烃等经脱氢和环化等反应转变成芳烃的过程，也称芳构化或石油芳构化。这是从石油获得芳烃的重要途径。例如：



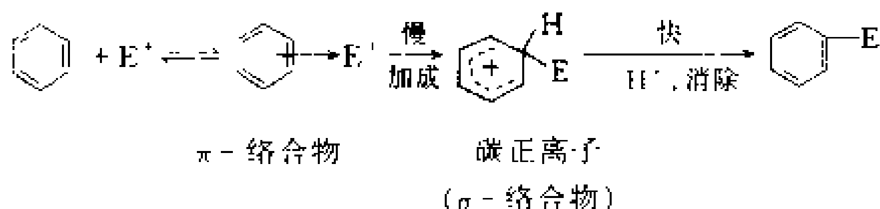
此反应是石油重整过程中的重要反应（见催化重整词条）。

(58) 芳香亲电取代 aromatic electrophilic substitution

芳香族化合物与亲电试剂反应，亲电试剂取代芳环上的氢原子（一般是氢原子）生成取代产物的反应，称为芳香亲电取代，常用 S_EAr 表示（S 代表取代，E 代表亲电，Ar 代表芳香）。例如：



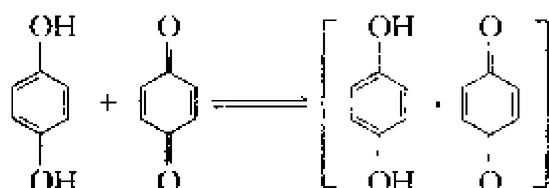
此反应至少分两步进行。在多数情况下，底物与亲电试剂首先形成 π-络合物，然后亲电试剂与芳环上的某一个碳原子结合生成碳正离子中间体（σ-络合物），这是反应速率的决定步骤，最后碳正离子中间体从与原亲电试剂相连的碳原子上失去一个氢原子形成产物。这种反应机理，碳正离子的生成是一步“加成”过程，失去一个氢原子是一步“消除”过程，故此反应机理亦称加成-消除机理。现以苯的亲电取代为例，其反应机理可表示如下（芳香亲电取代大致都按同一机理进行）：



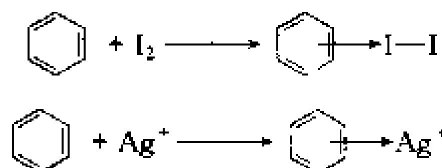
与苯相比，苯的衍生物在进行亲电取代反应时，苯环上原有取代基对反应速率和取代的位置均有影响。芳香亲电取代反应在有机合成的理论和应用，以及工业生产中都具有重要意义。

(59) 电荷转移络合物 charge transfer complex

电子从一个电子给予体(D)(富电子组分)转移到另一个电子接受体(A)(强吸电子组分)形成的络合物，称为电荷转移络合物，亦称电子给予体-接受体络合物[electron donor acceptor(EDA) complex]。例如：



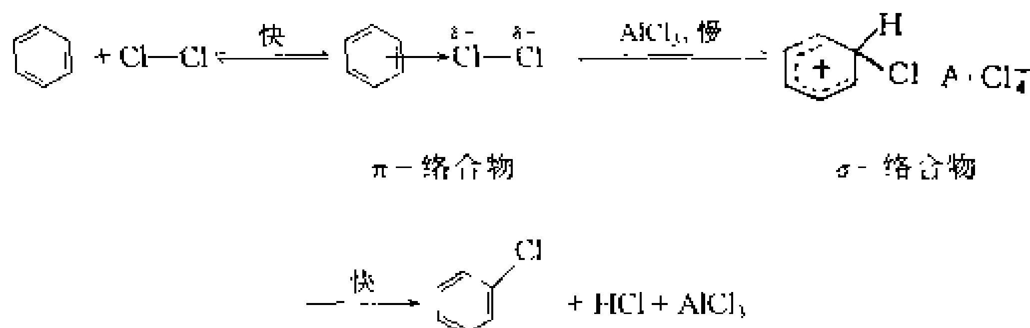
电子给予体(D)，最常见的是苯环上连有供电基如—OH，—OCH_3，—$N(CH_3)_2$，—CH_3 的芳烃及其衍生物，且这些基团越多络合物越容易生成。其它还有脂肪族烯烃、酮、胺等。它们可以给出 π 电子(π-给予体)或未共用电子(n-给予体)。电子接受体最常见的是芳环连有多个硝基的化合物(如多硝基苯、多硝基芴等)、对苯醌及其环上连有强吸电基如—CN，—Cl 等的衍生物。另外，连有吸电基的烯烃也能起电子接受体的作用，如四氰基乙烯。除有机化合物外，卤素(氯、溴、碘)和许多金属离子亦是电子接受体。例如：



在电荷转移络合物中的两个组分一般是 1:1。许多电荷转移络合物是不稳定的，容易复原，多数只存在于溶液中(与原组分处于平衡状态)，但有一些是稳定的固体。例如，苦味酸与某些化合物形成的络合物是稳定固体并有一定熔点。又如，对苯二酚和对苯醌生成的 1:1 络合物——醌氢醌，是一种暗绿色结晶，mp171℃。

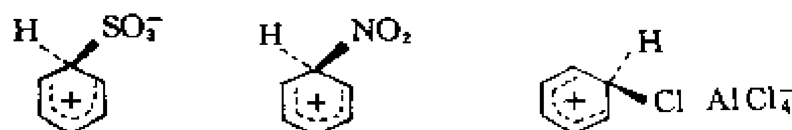
在一些有机反应中，π 电子给予体与电子接受体首先生成电荷转移络合物，然后再进行反应。在有机化学中将这种电荷转移络合物，通常称之为 π-

络合物。例如，在芳香亲电取代反应中，芳烃及其衍生物——电子给予体与亲电试剂——电子接受体首先通过 π 电子的转移形成的络合物，称为 π－络合物，后者进一步反应生成产物：

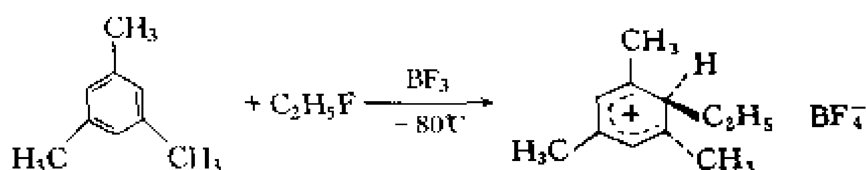


(60) σ－络合物 σ－complex

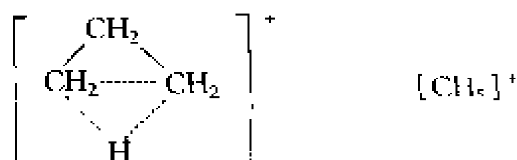
在芳香亲电取代反应中，亲电试剂与作为电子给予体的底物相互作用而以 σ 键相连后所形成的带有正电荷的物种，称为 σ－络合物。例如：

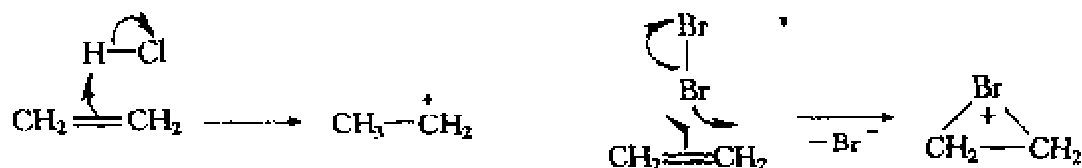


σ－络合物首先由 Wheland 于 1942 年确定，故亦称 Wheland 中间体。它的存在已被实验所证实，有些比较稳定的 σ－络合物可以制备，并在低温下可被分离出来。例如，在 BF_3 存在下，于 $-80°C$，均三甲苯与乙基氟作用，可分离出熔点为 $-15°C$ 的 σ－络合物：



σ－络合物并不限于由芳香亲电取代所得到的碳正离子中间体（虽然它是典型的重要的）。有时边缘质子化的环丙烷、质子化的甲烷以及由 π－络合物通过电子重排得到的带正电荷的物种亦称为 σ－络合物，以区别于它的前身 π－络合物。例如：





〔61〕苯环上亲电取代的定位规则 directing effects of substituents in electrophilic substitution of benzene ring

根据大量的实验结果，对于一取代苯进行亲电取代反应时与苯相比的活性和第二个取代基进入苯环的位置（定位）所总结出的规律，称为苯环上亲电取代反应的定位规则，简称定位规则。其基本内容可粗略地概括为：

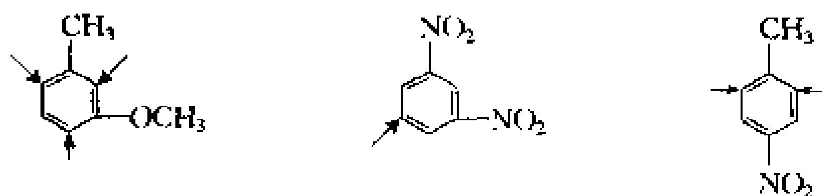
① 一取代苯在进行亲电取代反应时，第二个取代基进入苯环的位置主要决定于苯环上原有取代基的性质。一般生成邻、间和对三种异构体，但随取代基不同，异构体比例各异。

②苯环上原有取代基按其使第二个取代基进入苯环的位置不同大致分为两类：一类是使第二个取代基主要进入其邻和对位（邻和对位取代产物之和＞60%）的取代基，称为邻对位定位基，这类一取代苯的反应速率一般比苯快；另一类是使第二个取代基主要进入其间位（间位取代产物＞40%）的取代基，称为间位定位基，这类一取代苯的反应速率都比苯慢（见邻对位定位基和间位定位基词条）。

③ 一取代苯在进行亲电取代反应时，试剂和反应条件等的改变，虽能改变二取代物异构体的比例，但不会改变定位基的类型。

④多取代苯在进行亲电取代反应时，取代基进入苯环的位置，同样依赖于苯环上原有取代基的性质，但由于苯环上原有取代基的种类和在苯环上的位置不同，新进入的取代基进入苯环的位置将依以下三种情况而定（取代基进入苯环的位置如箭头所示）。

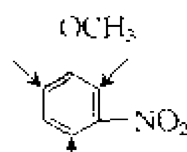
ⓐ无论取代基的种类是否相同，当它们的定位效应一致时，新进入的取代基进入它们指导的位置。例如：



ⓑ取代基的种类相同，但定位效应不同，新进入的取代基主要进入定位能力强的定位基所指导的位置。例如：



ⓒ取代基的种类不同，定位效应也不同，新进入的取代基主要进入邻对位定位基指导的位置。例如：



(62) 邻对位定位基 ortho para directing group

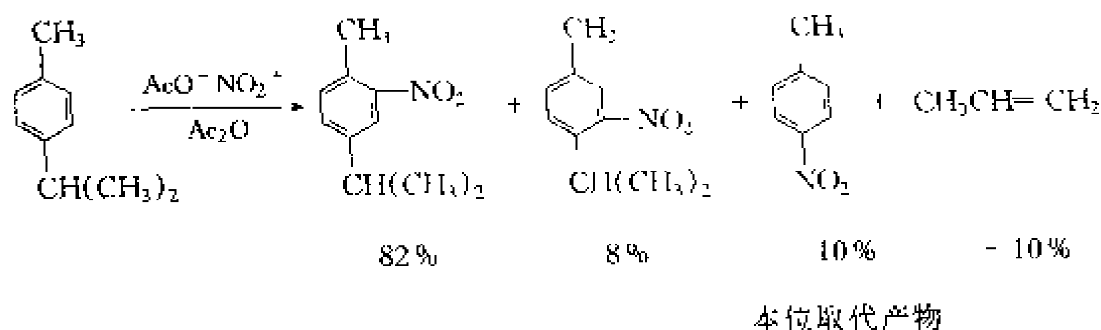
一取代苯在进行亲电取代反应时，苯环上原有取代基指导第二个取代基主要进入其邻和对位者（邻和对位取代物之和＞60%）称为邻对位定位基，亦称第一类定位基。例如 $-O^-$，$-N(CH_3)_2$，$-NH_2$，$-OH$，$-OCH_3$，$-NHCOCH_3$，$-OCOCH_3$，$-CH_3$，$-CH_2Cl$，$-Cl$，$-Br$，$-I$，$-Ph$ 等。在邻对位定位基中，除卤原子、氯甲基等少数外，一般使苯环活化。这些定位基定位能力由强到弱大致如上述次序。

(63) 间位定位基 meta directing group

一取代苯在进行亲电取代反应时，苯环上原有取代基指导第二个取代基主要进入其间位者（间位取代物＞40%）称为间位定位基，亦称第二类定位基。例如$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$，$-NO_2$，$-CN$，$-SO_3H$，$-CHO$，$-COCH_3$，$-COOH$，$-COOCH_3$，$-CONH_2$，$-\overset{+}{N}H_3$ 等。间位定位基都使苯环钝化。这些定位基定位能力由强到弱大致按上述次序。

(64) 本位取代 ipso substitution

在芳香族化合物的亲电取代反应中，在苯环上已有取代基的位置上进行的取代，称为本位取代。例如：

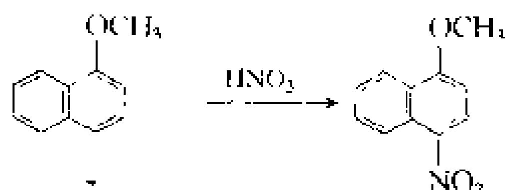


苯环上原有取代基被取代的难易，取决于被取代的基团接纳正电荷的能力。最常见被取代的基团或原子有：异丙基、叔丁基、硝基、卤素（溴、碘）原子等。

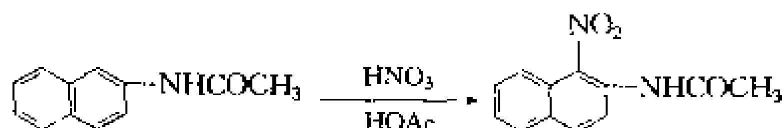
(65) 萘环亲电取代的定位规则 directing effects of substituent in electrophilic substitution of naphthalene ring

①在苯环亲电取代反应中的两类定位基亦适用于萘环。

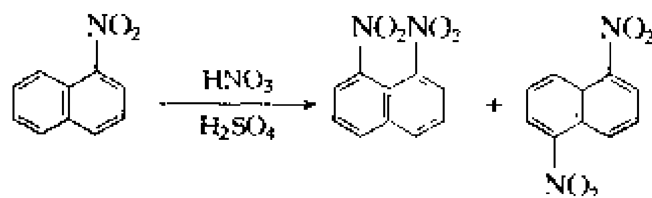
②萘环上原有取代基是邻对位定位基时，一般发生同环取代。当原有取代基在萘环的 α 位（1 位）时，新进入基团主要进入同环的另一 α 位（4 位）。例如：

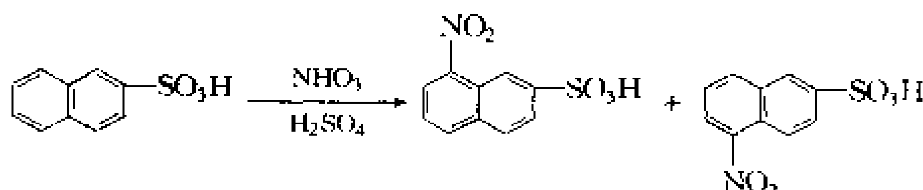


当原有取代基在萘环的 β 位（2 位）时，新进入取代基主要进入同环的 1 位。例如：

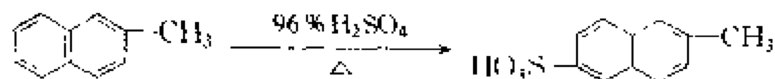


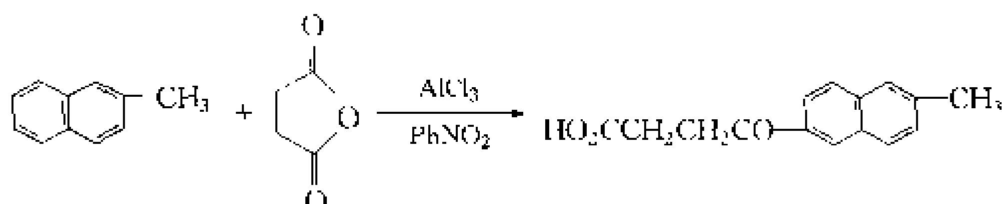
③萘环上原有取代基是间位定位基时，发生异环取代。无论原取代基是在萘环的 α 位还是 β 位，新进入基团一般进入异环的 α 位（5 或 8 位）。例如：



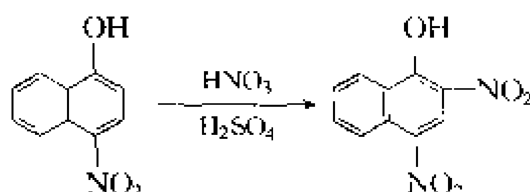


萘环上的二元取代反应比苯环复杂得多，因此有些反应并不符合上述规则。例如，2-取代萘的磺化和 Friedel-Crafts 酰基化反应都发生在异环。



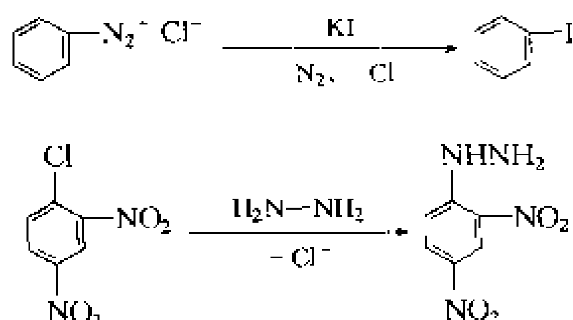


多元取代萘的亲电取代反应，在多数情况下，与苯的多元取代物的亲电取代反应相似，同时遵循上述规则。例如：

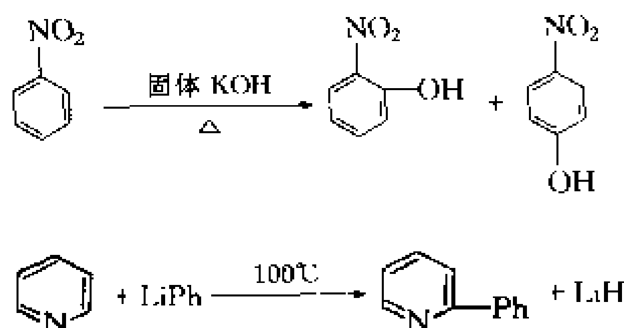


(66) 芳香亲核取代 aromatic nucleophilic substitution

在芳香族化合物的取代反应中，亲核试剂进攻芳环而取代环上的一个原子或基团的反应，称为芳香亲核取代。常用 S_NAr 表示(S 代表取代，N 代表亲核，Ar 代表芳香)。例如：



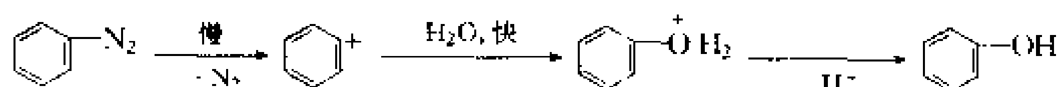
在这类反应中，亲核试剂是负离子或具有未共用电子对的中性分子，如 SCN^-，NH_2^-，OH^-，R^-，NH_2R，$NH_2—NH_2$ 等，被取代的原子或基团多是电负性较强的原子或基团，如 X，N_2^-，OR，OH，NO_2 等。氢原子一般不能从芳环上被取代，只有在某些情况下才能实现，但这种反应较少。例如：



因反应物和反应条件等不同，芳香亲核取代反应主要按三种机理进行：加成－消除机理，消除－加成机理（苯炔机理）和 S_NAr1 机理（分别见有关词条）。

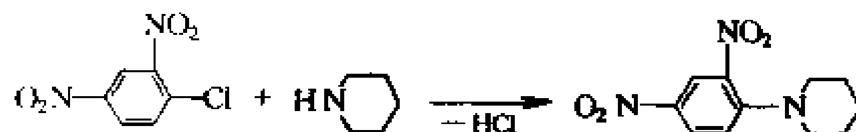
(67) 单分子芳香亲核取代 unimolecular aromatic nucleophilic substitution

在芳香亲核取代反应中，被取代基团首先离去生成芳正离子，然后亲核试剂进攻该芳正离子生成取代产物。反应速率对底物是一级，而与亲核试剂的浓度无关。这种芳香亲核取代反应，称为单分子芳香亲核取代。常用 S_NAr1 表示（S 代表取代，N 代表亲核，Ar 代表芳香，1 代表单分子）。例如，重氮盐的水解反应被认为是单分子芳香亲核取代。



(68) 双分子芳香亲核取代 bimolecular aromatic nucleophilic substitution

在芳香亲核取代反应中，亲核试剂进攻底物的芳环生成碳负离子，后者再失去一个原子或基团生成取代产物。反应速率对底物和亲核试剂均为一级，即 $v \propto$[底物][亲核试剂]，这种取代反应称为双分子芳香亲核取代。常用 S_NAr2 表示（S 代表取代、N 代表亲核，Ar 代表芳香，2 代表双分子）。例如：



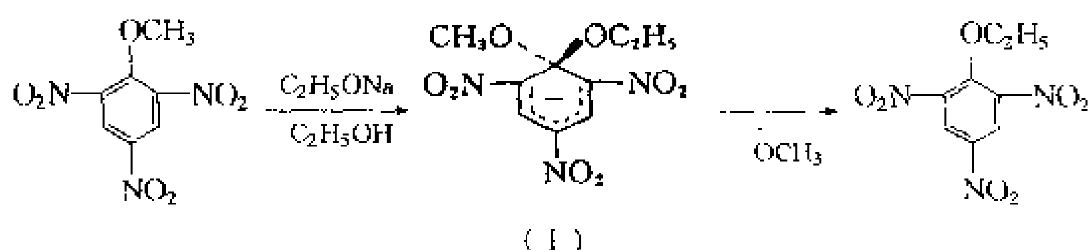
反应机理以一取代苯为例可表示如下：



在反应过程中，亲核试剂首先对底物的芳环进行加成，然后从生成的碳负离子再消除被取代基团，因此该机理称为加成－消除机理。

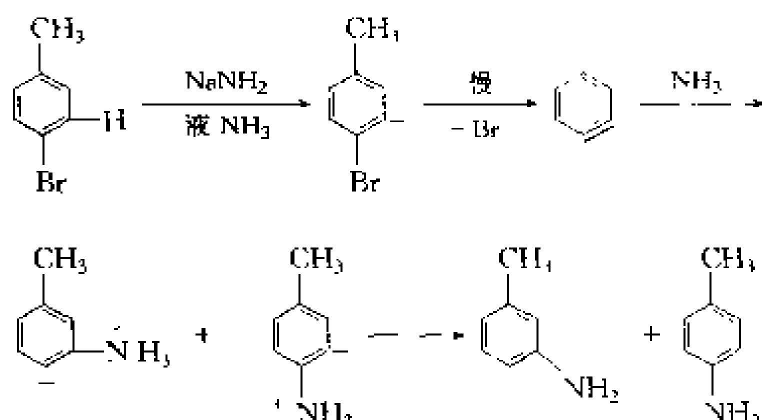
在双分子芳香亲核取代反应中，芳环上连有吸电基时使反应活化，且主要活化其邻和对位；芳环上连有供电基时，不仅使反应钝化，甚至使反应不按此机理而按苯炔机理进行。

在芳香亲核取代反应中所生成的碳负离子中间体亦称 Meisenheimer 络合物。它首先是由 Meisenheimer 于 1920 年确定的。例如，2，4，6－三硝基苯甲醚在乙醇中与乙醇钠反应，生成碳负离子中间体（Ⅰ），它是红色晶体，已被分离出来。



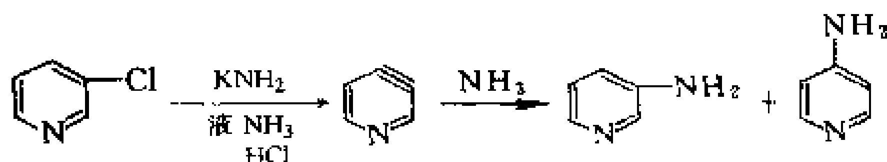
(69) 苯炔机理 benzyne mechanism

在芳香亲核取代反应中，在强碱作用下，底物首先在芳环上消除一个小分子 H—Z 生成苯炔(或芳炔)中间体，然后苯炔再与亲核试剂(或强碱)进行加成，反应的总结果是取代，这种机理称为苯炔机理，亦称消除－加成机理。例如：



按此机理进行的芳香亲核取代反应与按 S_NAr1 机理和 S_NAr2 机理进行的反应不同，按苯炔机理进行的底物，通常是卤代芳烃(X－F, Cl, Br, I)以及芳环上连有弱的供电基如甲基、甲氧基等的芳卤衍生物，同时卤原子的两个邻位至少有一个邻位连有氢原子；反应需要比较强的碱催化，或亲核试剂不仅具有很强的亲核性且要具有很强的碱性；亲核试剂进入的位置既可在离去基团所在的位置，也可在其邻位。

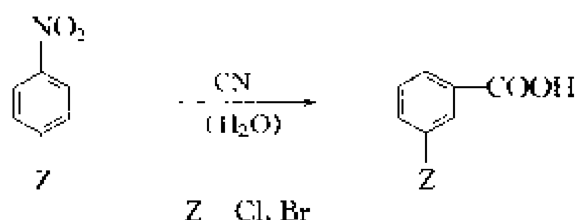
在一定条件下，某些芳香杂环化合物的亲核取代反应，亦可按芳炔机理进行。例如，β－氯代吡啶与氨基钠在液氨溶液中反应，大约有 5% 经过芳炔机理。



(70) 移位取代 cine substitution

在许多芳香亲核取代反应中，进入基团不是占据离去基团所在的位置，而

通常是其邻位，这种类型的反应称为移位取代。例如：

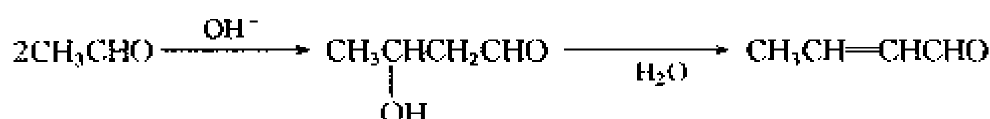


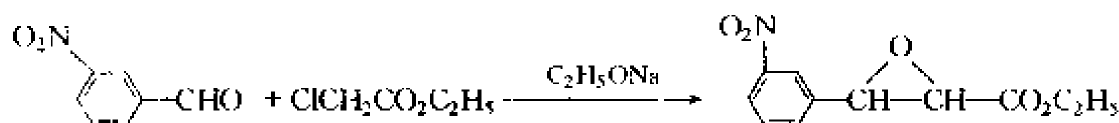
移位取代这一名词，在苯炔机理（见苯炔机理词条）提出以前就已出现，它是用来说明芳香亲核取代中按苯炔机理进行时，取代基不是进入离去基团所在的位置而是其邻位，称为移位取代，延用至今。另外在其它反应中（如 von Richter重排——上述反应）也发现这一现象，故也用移位取代这一名词。

(71) 缩合 condensation

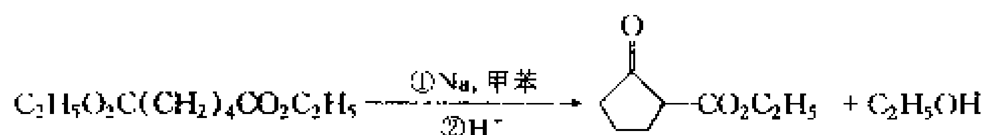
分子间或分子内两个原子或基团相互作用，通常失去小分子彼此连接成产物的反应，称为缩合或缩合反应。发生缩合的底物是两个分子时，称为分子间缩合，参与缩合的两个分子可以相同，亦可不同。若是一个分子（通常是多官能团化合物）自身缩合时称为分子内缩合。例如：

分子间缩合





分子内缩合

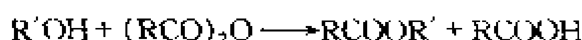


根据上述定义，许多取代和消除等反应也可视为缩合反应，如醇的分子间和分子内脱水，芳烃衍生物的分子间和分子内的烷基化和酰基化等，它们也是通过分子相互作用脱去小分子而结合在一起的，但这些反应通常不属于缩合反应。在多数情况下，缩合是指羟醛缩合、酯缩合、苯偶姻缩合以及羰基化合物和酯的缩合等。缩合反应在有机合成中具有重要用途。

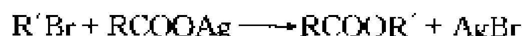
(72) 酯化 esterification

广义地讲，凡生成酯的反应统称为酯化或酯化反应。它可以通过醇与酸

（有机酸和无机酸）、酸酐、酰氯、酯、酰胺、腈反应，或卤代烷与羧酸盐、异氰酸盐反应，或酚与酰氯、酸酐反应来完成。例如：



$$R'OH + (RCO)_2O \longrightarrow RCOOR' + RCOOH$$



$$R'Br + RCOOAg \longrightarrow RCOOR' + AgBr$$

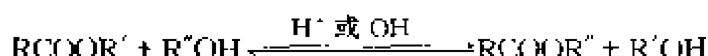


$$PhOH + PhCOCl \xrightarrow{OH} PhCOOPh + HCl$$

通常所说的酯化反应，是指醇和酸（有机酸和无机酸）作用生成酯和水的反应。酯化反应是可逆反应，一般需在催化剂作用下同时加热才能进行。为使反应有利于酯的生成，通常采取加大反应物之一的用量或从反应体系中除去水或酯的方法来实现。

(73) 酯交换 transesterification

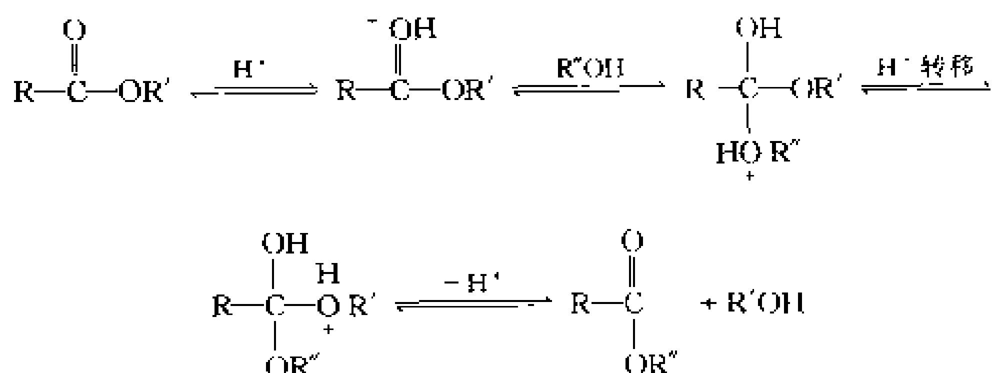
一种酯与一种醇作用生成另一种酯和另一种醇的反应，称为酯交换或酯交换反应，亦称酯的醇解。



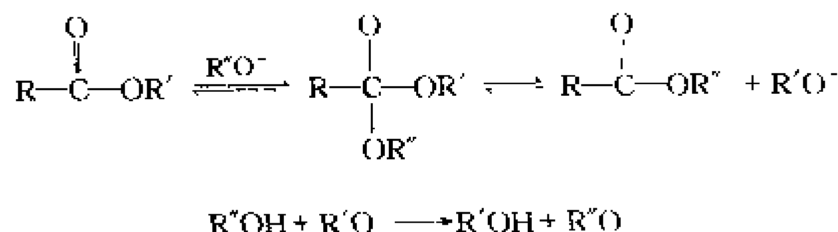
$$RCOOR' + R''OH \xrightleftharpoons{H^+ 或 OH^-} RCOOR'' + R'OH$$

酯交换是可逆反应。通常需在酸或碱的催化下进行，常用的催化剂有硫酸、对甲苯磺酸、醇钠、氢氧化钠（钾）等。酯交换的反应机理与酸、碱催化一般酯的水解相似。

酸催化机理：

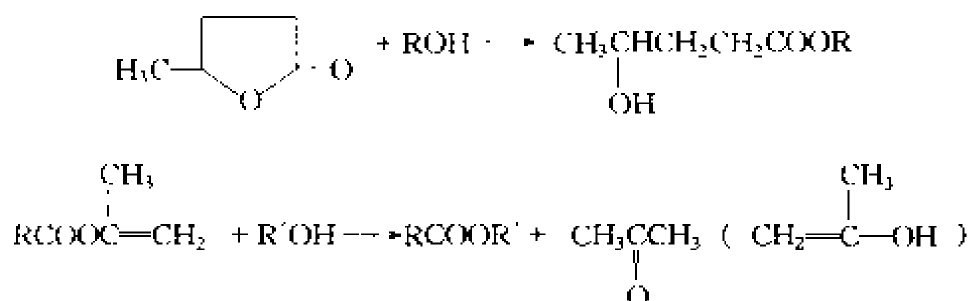


碱催化机理：



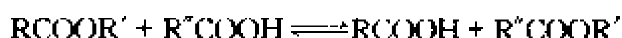
$$R''OH + R'O^- \longrightarrow R'OH + R''O^-$$

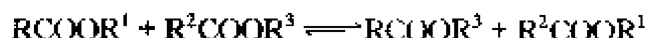
值得注意：内酯与醇反应只生成羟基酸酯；烯醇酯与醇反应生成酯和酮（由烯醇重排而得）。例如：



酯交换反应在实验室和工业上均具有重要用途。例如，为获得聚乙烯醇，不能直接用不溶于水的聚乙酸乙烯酯水解得到，而是由聚乙酸乙烯酯与过量甲醇反应经酯交换得到。酯交换反应还常常用于由低级醇的酯制备高级醇的酯。

另外，一种酯与一种酸作用生成另一种酯与另一种酸（亦称酯的酸解），以及两种不同的酯作用生成另外两种不同的酯的反应，均可看成是酯交换反应。



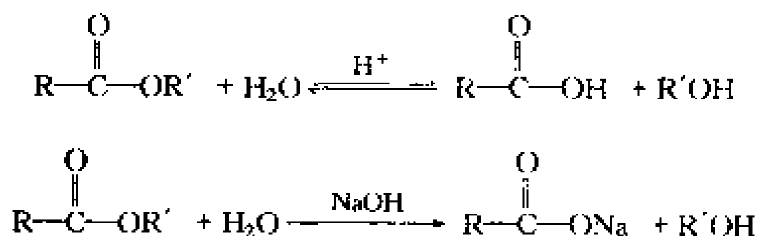


其中酯的酸解是将天然的二元酸酯转变成羧酸酯的一个有用的反应。

广义的酯交换反应包括上述三种情况，其中以酯和醇反应的酯交换应用最广。

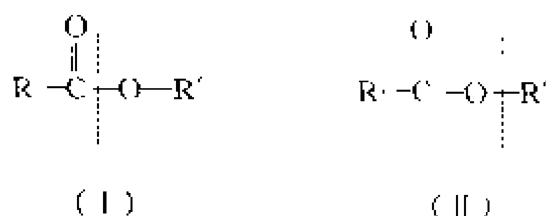
(74) 羧酸酯的水解 hydrolysis of carboxylic ester

在酸或碱催化下，羧酸酯和水经加热生成羧酸（或盐）和醇的反应，称为羧酸酯的水解。其中，羧酸酯在碱作用下水解生成羧酸盐和醇的反应亦称皂化。酯在酸催化下的水解，是酯化的逆反应，水解不完全。但在碱催化下，由于碱可与生成的酸成盐，故有足够量的碱时，水解可进行到底。



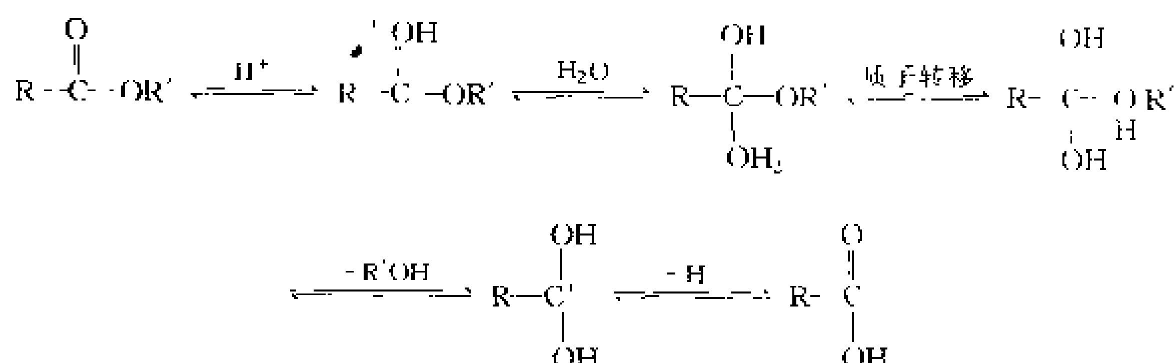
羧酸酯的水解，因酯的构造和催化剂不同，水解反应机理不同。在酸（A）或碱（B）催化下，酯水解时键的断裂方式有两种可能：酰－氧（键）断裂（用 AC

表示)(Ⅰ);烷—氧(键)断裂(用 AL 表示)(Ⅱ)。

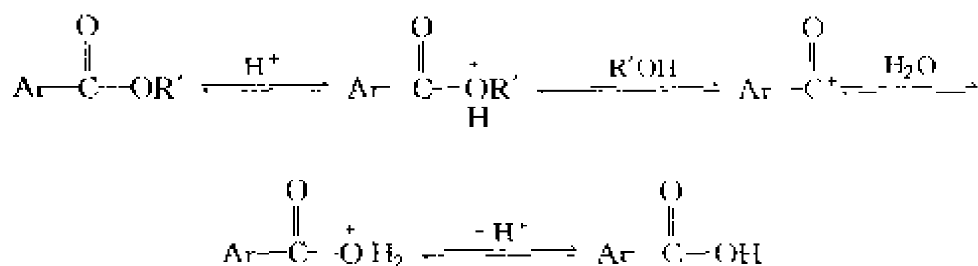


另外,反应既可按单分子机理(用 1 表示)进行,也可按双分子机理(用 2 表示)进行。所以,总的来讲酯的水解可能有八种机理:$A_{AC}1$, $A_{AC}2$, $A_{AL}1$, $A_{AL}2$, $B_{AC}1$, $B_{AC}2$, $B_{AL}1$ 和 $B_{AL}2$。但 $A_{AL}2$ 和 $B_{AC}1$ 两种机理尚未发现,在其它已知的六种机理中,以 $A_{AC}2$, $B_{AC}2$, $A_{AC}1$ 和 $A_{AL}1$ 较重要较常见,现分别简述如下。

①酸催化双分子酰-氧断裂($A_{AC}2$):在酸催化下,除叔醇酯和两个邻位被取代的苯甲酸酯外,一般酯(如乙酸甲酯和苯甲酸甲酯等)的水解按此机理进行。

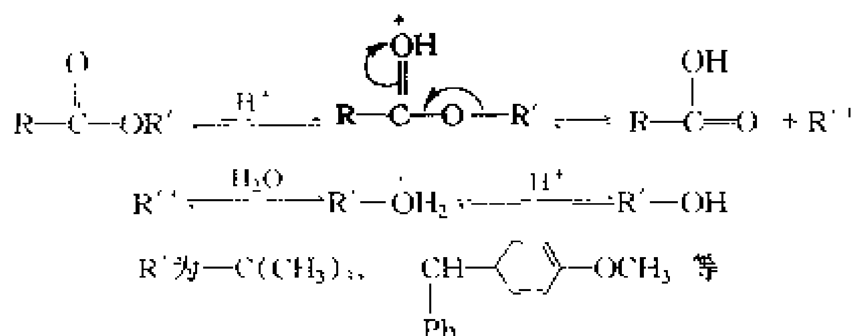


②酸催化单分子酰-氧断裂($A_{AC}1$):在酸催化下,2,4,6-三甲基苯甲酸酯等空间效应很大的酯的水解按此机理进行。

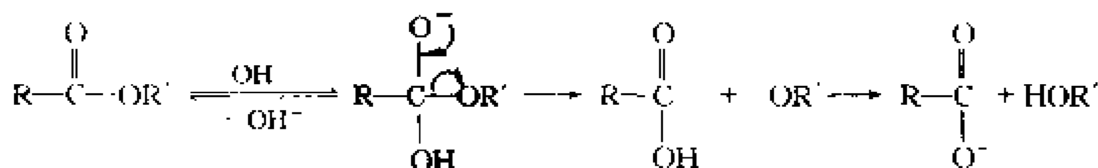


Ar 代表空间效应大的芳基

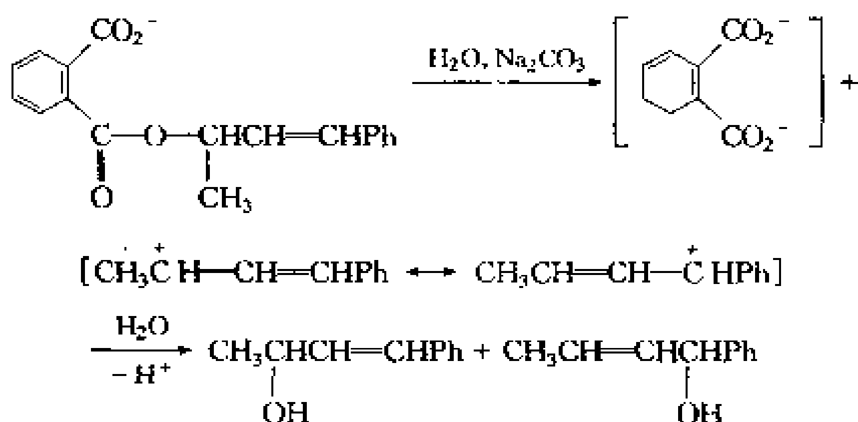
③酸催化单分子烷-氧断裂($A_{AL}1$):在酸催化下,RCOOR'酯分子中的 R'能生成很稳定的碳正离子时,这种酯的水解按此机理进行。



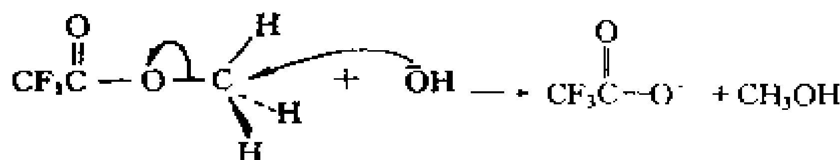
④碱催化双分子酰－氧断裂($B_{AC}2$)：在碱催化下，乙酸戊酯等一般酯的水解按此机理进行。



⑤碱催化单分子烷－氧断裂($B_{AL}1$)：在很稀的碱或弱碱催化下，RCOOR′酯分子中的R′若能生成很稳定的碳正离子，水解按此机理进行。例如：

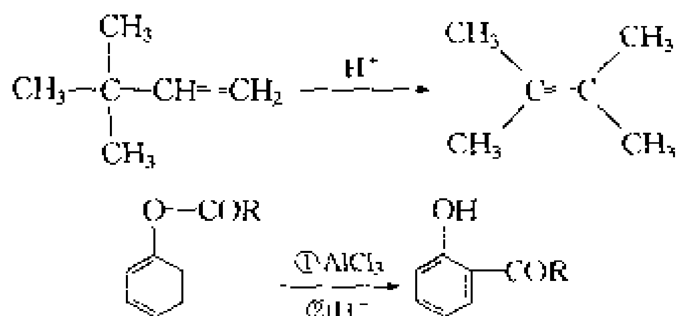


⑥碱催化双分子烷－氧断裂($B_{AL}2$)：当RCOOR′酯分子中的R连有吸电基，酯中的酰－氧键不易断裂，在碱催化下，碱进攻醇中的碳原子(类似S_N2)，这种酯(甲酯活性高)的水解按此机理进行。例如：

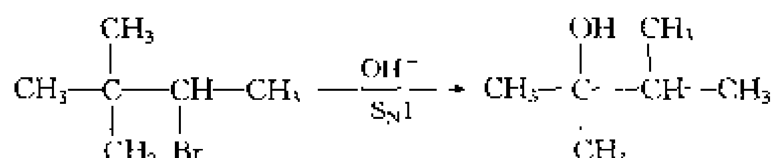


(75) 重排 rearrangement

分子内原子间的成键顺序发生改变的反应，称为重排反应，简称重排，亦称分子重排。重排通常涉及某一原子或基团从分子中的一个原子迁移到另一个原子上，从而可导致碳骨架或官能团位置发生变化。例如：



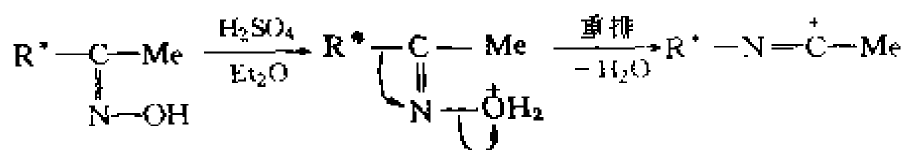
由于许多化合物在进行某种反应时，常常发生重排反应，因此只从重排的角度来看，重排所得产物有时与底物的组成是不同的。例如，2,2－二甲基－3－溴丁烷按 S_N1 机理进行水解反应时，得到重排的醇。

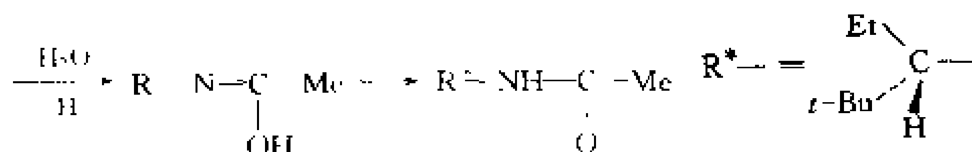


重排反应的分类目前一般有以下几种方法：①按重排是发生在分子内还是发生在分子间而分为分子内重排和分子间重排（分子间重排并非真正重排反应）；②按反应机理分为亲核重排、亲电重排、自由基重排和通过形成一个环状过渡态的周环反应而发生的重排（如电环化和 σ 迁移反应）；③按迁移基团重排的位置分为 1,2－重排和非 1,2－重排（如 1,5－重排等）；④按化合物的类型分为脂肪族、芳香族和杂环族化合物重排；⑤按基团迁移的起点和终点的元素种类分为 C→C，C→N，C→O，N→C，O→C 和 O→P 等重排。其中按反应机理分类最常用，有时也涉及其它某种分类。

(76) 分子内重排 intramolecular rearrangement

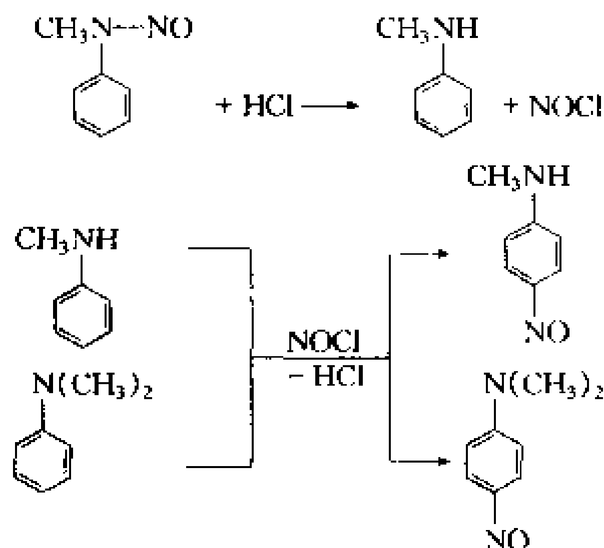
在重排过程中，连接在底物分子中某原子上的基团迁移时，在旧键完全断裂之前，已经与该分子的另一个原子部分地形成新键而与之相连，这种迁移基团始终没有从分子上完全离解而发生的重排反应，称为分子内重排。例如，迁移基团是手性基团的酮肟在乙醚中用硫酸催化所发生的 Beckmann 重排反应，迁移基团迁移前后构型保持不变。这意味着迁移基团在其与迁移起点完全分离之前，已和迁移终点联结起来，是一种分子内重排。迁移基团从背面进攻离去基团所在原子，且迁移基团的迁移与离去基团的离去是协同的。





(77) **分子间重排** intermolecular rearrangement

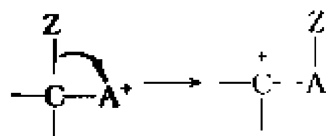
在重排过程中，迁移基团从底物分子中某原子上离解下来，然后再与分子中的另一个原子或另一个分子中的某原子结合，生成"重排"产物，这种"重排"反应称为分子间重排。分子间重排与分子内重排不同，分子间重排表面上是重排，实际上是离解然后再结合，因此分子间重排可以生成交插产物。例如，N-甲基-N-亚硝基苯胺用盐酸处理生成N-甲基对亚硝基苯胺的反应，若在反应混合物中加入N,N-二甲基苯胺，不仅得到N-甲基对亚硝基苯胺，同时还得到N,N-二甲基对亚硝基苯胺。这一事实说明，反应分两步进行，第一步是亚硝基离解，第二步是一种分子间的取代反应。



现在所讨论的重排都是分子内重排，分子间重排已不再作为重排反应论述。

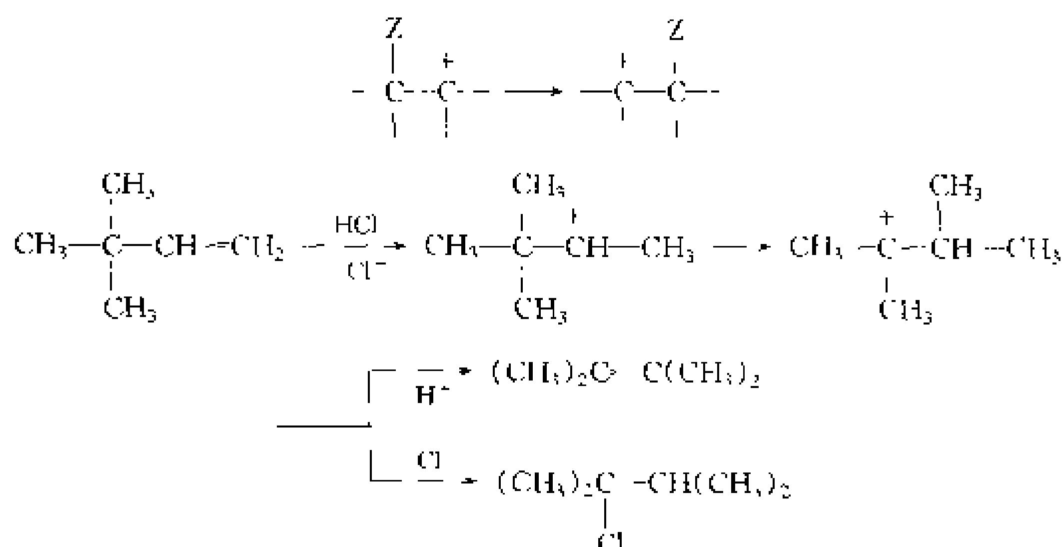
(78) **亲核重排** nucleophilic rearrangement

在重排过程中，迁移基团带着一对成键电子从一个原子迁移到缺电子的另一个原子上，这种重排称为亲核重排，亦称缺电子重排。在重排反应中，这类重排为数最多，其中又以1,2-重排最重要。1,2-重排的通式如下：



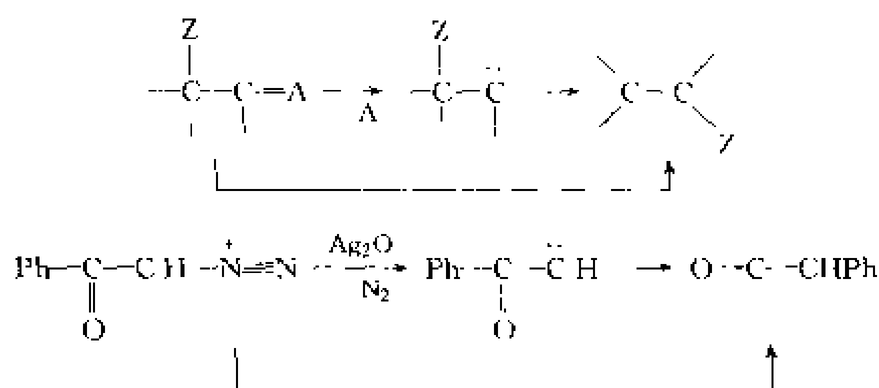
式中A为C,N,O,B等原子；Z为X,O,S,N,C,H等。典型的1,2-重排如下。

迁移基团迁移到带正电荷的碳上(碳正离子重排)：



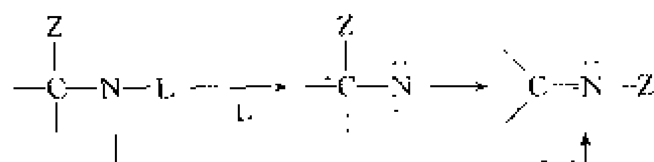
Wagner－Meerwein 重排、频哪醇重排、二苯乙二酮重排和 Demyanov 重排等属于此类重排。

迁移基团迁移到碳烯碳上：

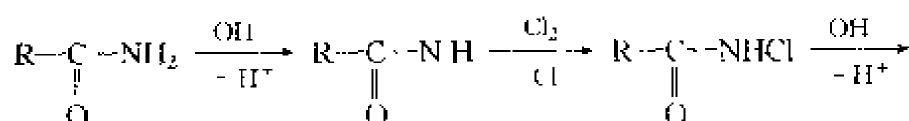


Wolff 重排等属于此类重排。在这类重排中，是否都是先离解生成游离碳烯然后再重排，还是失去离去基团和重排同时进行，实际上两者均有，依具体反应而定。

迁移基团迁移到氮原子上：



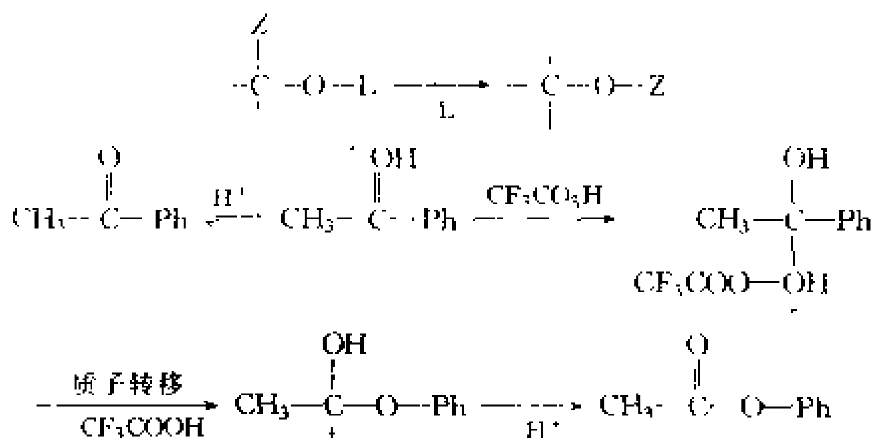
例如：





也有证据认为经氮烯然后重排，但上述一步完成重排的证据更多些。对于重排是否经氮烯重排还是不经氮烯的一步协同重排，根据反应的不同，两种情况都有。Beckmann 重排、Curtius 重排、Lossen 重排和 Hofmann 重排属于此类重排

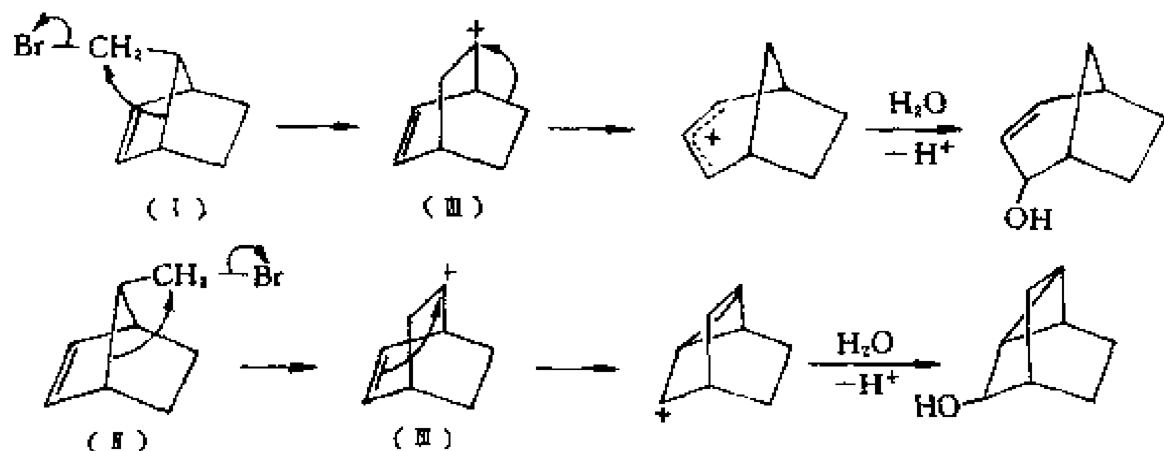
迁移基团迁移到氧原子上：



Baeyer－Villiger 重排等属于此类重排。

(79) 记忆效应 memory effect

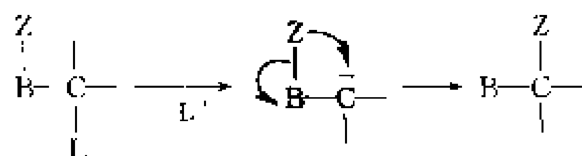
在多步重排反应中，第一步重排产生的碳正离子中间体，在其进一步重排形成产物时，如果重排底物不同，虽然第一步重排生成相同的碳正离子中间体，然而第二步重排却不同，生成不同的主要产物，它们好像各自"记住了"自己重排之前的底物是不同的，主要产物"应该"不同，这种效应称为记忆效应。例如，顺和反－7－溴甲基－2－原菠烯（Ⅰ）和（Ⅱ）的水解反应，虽然（Ⅰ）和（Ⅱ）两者第一步重排都得到相同的碳正离子（Ⅲ），但第二步重排时，它们却分别采取不同的重排途径，生成不同的主要产物。



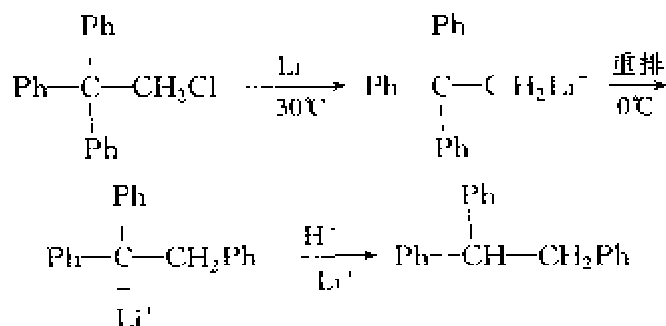
这种效应产生的原因，目前虽有多种说法，但尚不十分清楚。

(80) 亲电重排 electrophilic rearrangement

在重排过程中，迁移基团不携带一对成键电子迁移到碳负离子的碳原子上(或其它负离子的原子上)或带有部分负电荷的原子上，这种重排称为亲电重排，亦称富电子重排。与亲核重排相比，亲电重排较少。在亲电重排中，多数也是1,2－重排，其通式如下：



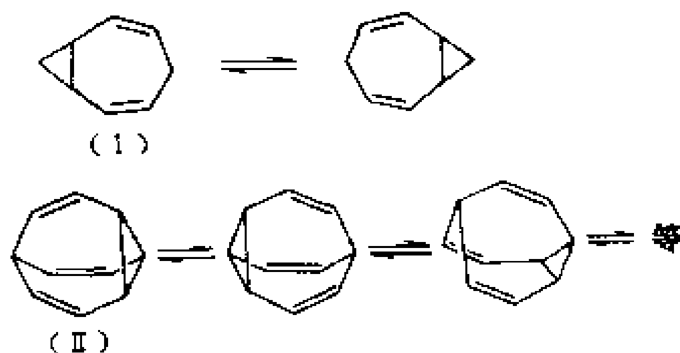
式中B为C,N,O等原子；L为H，M(金属)等。例如：



Arbuzov 重排、Favorskii 重排、Grovenstein－Zimmerman 重排、Stevens 重排、Fries 重排、Wittig 重排、N－硝基芳胺重排和氯胺重排等属于此类重排。

(81) 简并重排 degenerate rearrangement

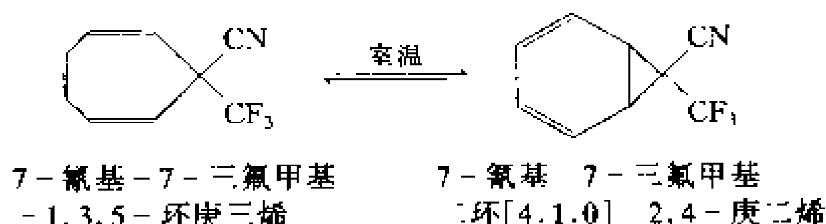
从反应物重排成相当于反应物的产物，称为简并重排，亦称价键互变异构(valence tautomerism)或立体易变(fluxional)异构。例如：



所有立体易变分子都能进行简并重排。上述反应的反应物和产物相同，但确实发生了重排，这已被NMR谱所证实。例如，二环[5.1.0]辛二烯(Ⅰ)室温时的NMR谱符合上述所示结构；180℃时NMR谱显示出由这两种结构组成的一种平衡混合物——两种结构的快速转化(速率＞10^3 次/秒)。瞬烯

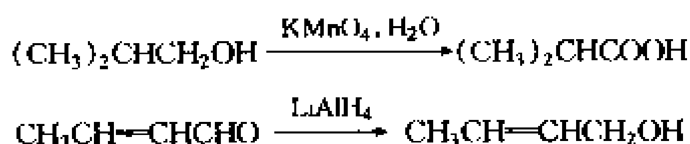
(bullvalene)(Ⅱ)的 NMR 谱表明，室温时存在两种互变异构体的快速转变；−100°C时，NMR 谱可检测出单一结构的存在，这些事实说明分子发生了重排。

价键互变异构虽然只有电子转移，但与共振完全不同。在价键互变异构中，两个结构中的原子核的位置有变化。另外，参与价键互变异构的各异构体不一定等同。例如：



(82) 氧化还原反应 oxidation－reduction reaction 或 redox reaction

在一个化学反应中同时包括氧化和还原称为氧化还原反应。事实上，氧化和还原是同时发生的。有机化学中通常把反应分为氧化反应或还原反应，则是根据有机化合物被氧化或被还原而分类的。例如，异丁醇与高锰酸钾反应，被氧化成异丁酸，称为氧化反应。2－丁烯醛与氢化铝锂反应，被还原成相应醇，称为还原反应。



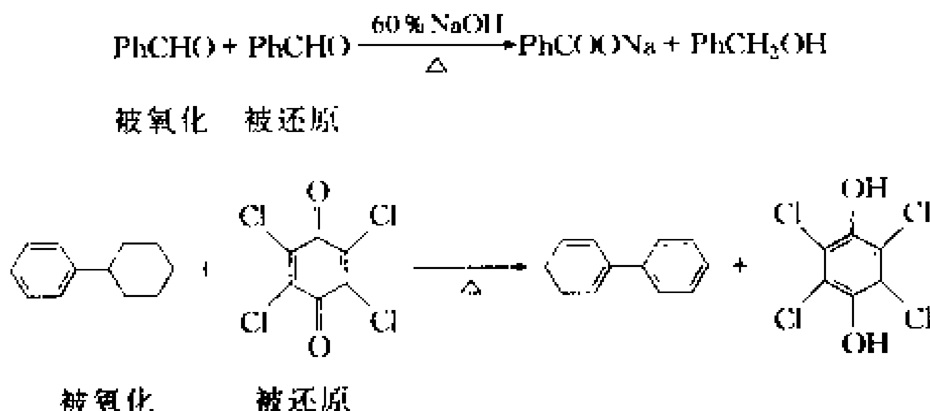
$$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O} (CH_3)_2CHCOOH$$

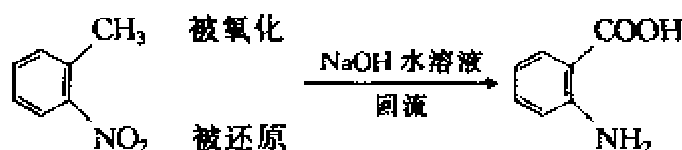
$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH{=}CHCH_2OH$$

但在某些情况下，氧化剂和还原剂可以都是有机化合物。这种有机化合物可以是一种化合物，反应时其中一个分子被氧化，另一个分子被还原；或是两种不同的化合物，其中一种化合物被氧化，另一种化合物被还原；或是同一分子中的一个官能团被氧化，另一个官能团被还原。例如：

$$PhCHO + PhCHO \xrightarrow[\triangle]{60\%\ NaOH} PhCOONa + PhCH_2OH$$

被氧化　被还原

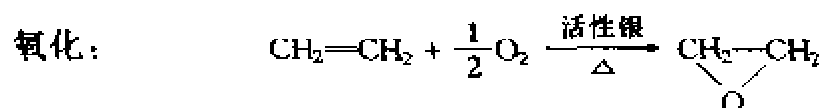




(83) 氧化和还原 oxidation and reduction

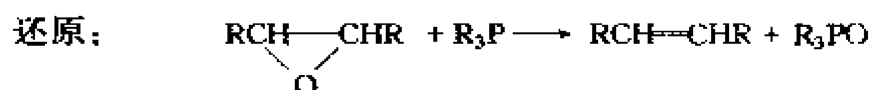
在有机分子中加入氧原子或失去氢原子或加入氧原子同时失去氢原子，统称氧化。反之，则称为还原。例如：

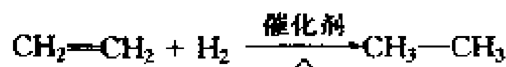
氧化：





还原：

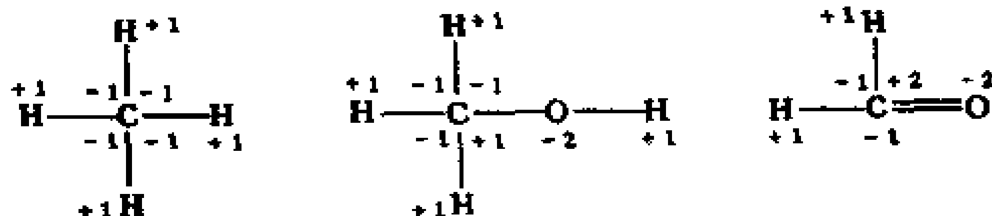




为了与无机化学中的氧化和还原统一，亦可利用氧化值描述。分子中原子的氧化值(数)升高称为氧化，反之称为还原(见氧化值词条)。这两种定义，在解释众多的有机反应中已分别不同程度地被采用。

(84) 氧化值 oxidation number

分子中原子的表观电荷数称为氧化值，也称氧化数或氧化态。一般规定，原子的氧化值为零，失去或得到 N 个电子其氧化值分别为 + N 或 − N。但有机化合物分子中的原子之间多以共价键相连，而无明显的电子得失，因此元素(即构成分子的原子)的氧化值是这样规定的：以共价键相连的两个原子，电负性较强者氧化值为负，反之为正；相同原子构成共价键时，每个原子的氧化值皆为零；氢原子的氧化值规定为 + 1；氧原子的氧化值为 − 2；对于碳原子，它与其它原子相连时，由于电子对的偏移所得到的正负电荷数的总和，即为碳原子的氧化值，因此碳原子的氧化值从 − 4 到 + 4 范围内变化。例如：



碳的氧化值　− 4　　　　− 2　　　　0

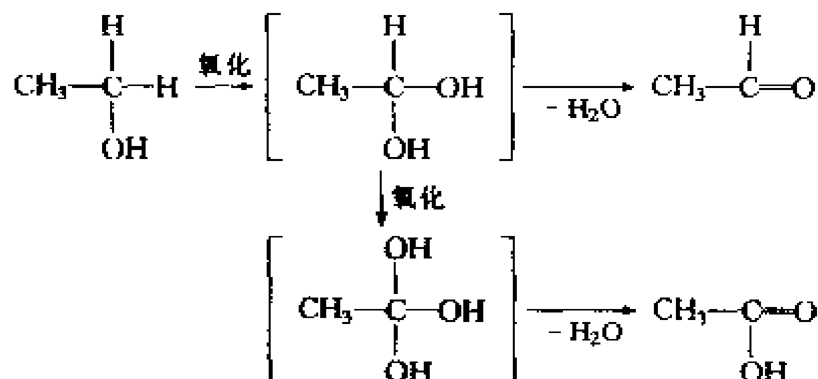
与无机化合物相似，有机化合物的氧化和还原亦可利用氧化值说明。氧化值增加称为氧化，反之称为还原。例如：



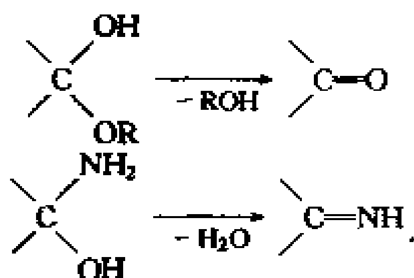
在第一个反应中，醛基碳原子的氧化值由 +1 升高到 +3，碳原子被氧化，是氧化反应。在第二个反应中，碳原子的氧化值由 −2 降低到 −3，碳原子被还原，是还原反应。

(85) Erlenmeyer 规则

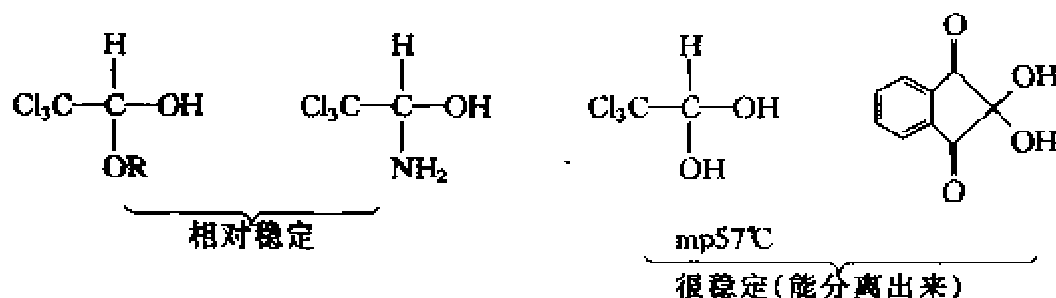
在同一个碳原子上连有两个或多个羟基一般是不稳定的，立即脱水形成羰基，这称为 Erlenmeyer 规则。例如：



另外，在同一个碳原子上连有一个羟基和一个烷氧基或一个氨基等一般也不稳定，分别脱去醇或水形成羰基或亚胺基等，这亦可归纳在 Erlenmeyer 规则之中。



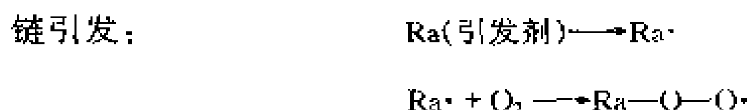
但有一些化合物例外。若在一个分子中与羟基、烷氧基或氨基相连的碳原子上，同时连有很强的吸电基时，则这类化合物有些是相对稳定的，有些则是很稳定的，且能分离出来。例如：



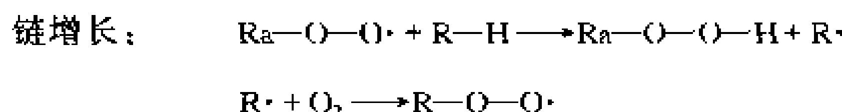
(86) 自氧化 autoxidation

有机化合物与空气中的氧在常温或略高的温度下所发生的不燃烧的缓慢氧化作用，称为自氧化。由于氧分子的基态是三线态，电子结构是双自由基，因此自氧化反应是一类复杂的自由基链式反应，中间体或产物为有机过氧化物，如下式所示。

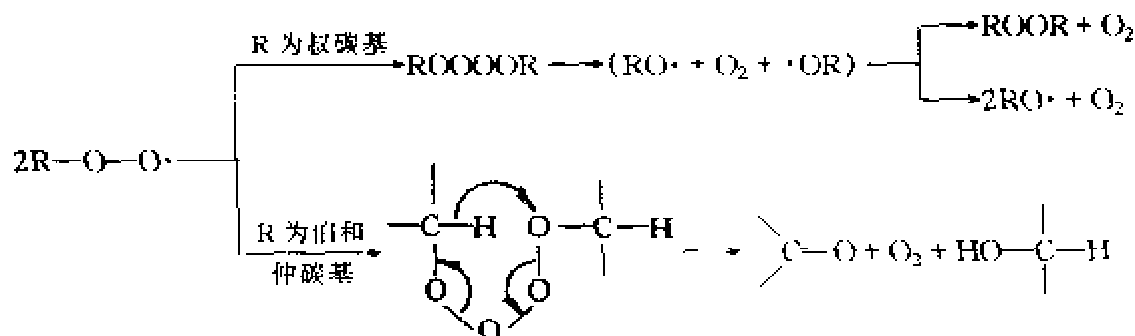
链引发：



链增长：



链终止：



由于底物不同，自氧化的氧化速率和氧化机理有很大差别。

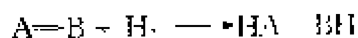
有机物因发生自氧化而遭到破坏，这是人们所不希望的。例如，乙醚在空气中因发生自氧化形成过氧化物，不仅损失了乙醚，同时还易发生爆炸。另外，食物和油脂的酸败，橡胶和塑料的老化也是因自氧化所致。但自氧化反应也有实用价值，如油漆的干燥等。在某些情况下还可制备有机化合物，如由异丙苯制备苯酚和丙酮，由四氢化萘制备 α－四氢萘醇等

(87) 燃烧 combustion

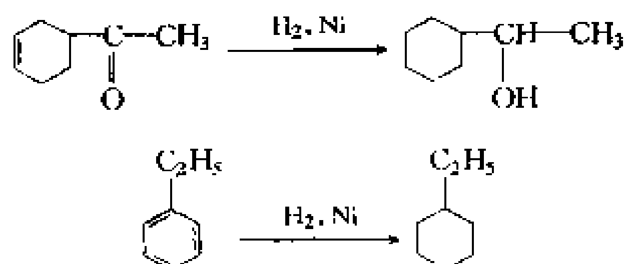
有机物与氧气(或空气)发生剧烈氧化产生热能和光的过程，称为燃烧。绝大多数有机物能够燃烧，利用此性质可以区别于无机物。许多有机物如汽油和天然气等经燃烧可放出大量热能，故可用作燃料。

(88) 氢化 hydrogenation

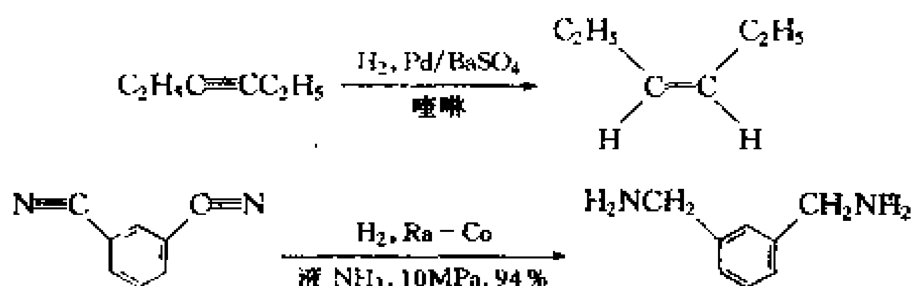
氢对 π 键的催化加成称为氢化。其通式为：



式中 A 和 B 代表 C，N，O。例如：

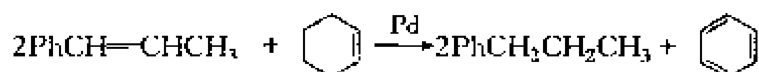


A 和 B 之间也可以通过叁键结合。当 A≡B 叁键加氢时，氢的加成是分步进行的。可以使加氢停留在中间阶段，也可以进行到底。例如：



(89) 转移氢化 transfer hydrogenation

在过渡金属催化剂作用下，不饱和烃与一个有机分子作用，该有机分子将氢转移给不饱和烃，而自身被氧化，这种反应称为转移氢化。例如，当用钯做催化剂时，1－苯基－1－丙烯与环己烯作用，环己烯将氢转移给 1－苯基－1－丙烯，自己转化成苯，而 1－苯基－1－丙烯转化成正丙苯。

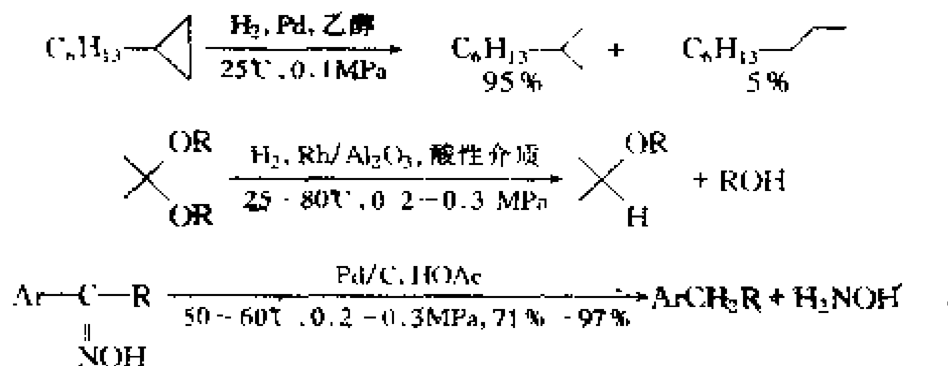


(90) 氢解 hydrogenolysis

氢对 σ 键的催化还原裂解称为氢解。其通式为：

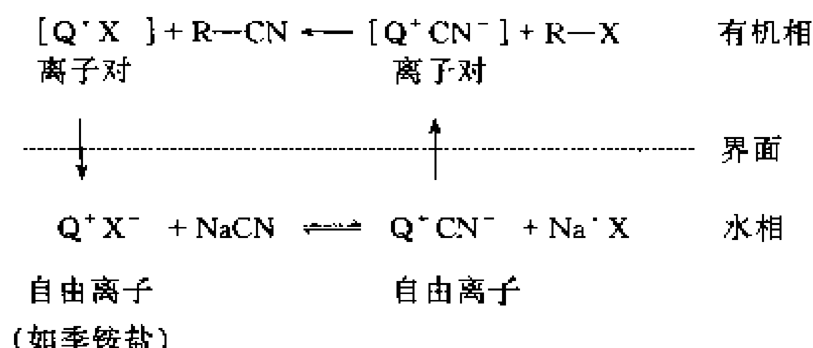


式中 A 和 B 代表 C, N, O, S 及 X(卤原子)。氢解可以看成是以氢原子或氢化物作为进攻试剂的一种催化取代反应。例如：



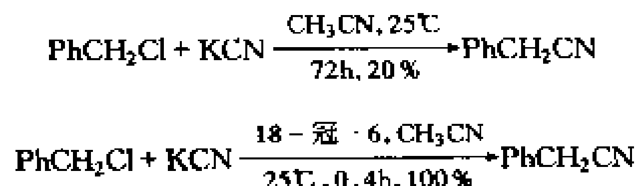
(91) 相转移催化反应 phase transfer catalytic reaction

相转移催化反应是化学反应的方式之一。当两种反应物互不相溶时则构成了两相，由于反应物之间不容易接触，反应较难进行，甚至不发生反应。若加入一种催化剂使之将反应物之一由原来所在的一相穿过两相之间的界面转移到另一反应物所在的另一相中，使两种反应物在均相中反应，则反应较易进行，这种反应方式称为相转移催化反应，简称 PTC 反应。例如，1－氯辛烷与氰化钠水溶液的反应，由于1－氯辛烷不溶于水，而自成一相——有机相，氰化钠水溶液另成一相——水相。由于形成两相，加热两周也不发生反应。若加入少量(0.01～0.03mol)的溴化三丁基十六烷基铵做催化剂，加热回流1.5h，壬腈产率99%。催化剂的作用是：催化剂分子中的阳离子(用 Q^+ 表示)与反应物之一的阴离子(CN^-)因静电吸引形成较稳定的离子对(Q^+CN^-)，由于它在两相中均可溶解，使 CN^- 穿过两相之间的界面由水相转移到有机相中，然后与1－氯辛烷在有机相中作用生成产物。其反应过程可简单示意如下：



根据反应过程中所涉及的相不同，相转移催化反应又可分为：液－液相转移催化反应；固－液相转移催化反应；三相相转移催化反应等。

相转移催化反应的主要优点是：反应条件较温和；反应速率较快；产率较高；在其它条件下不易或不能发生的反应，有时利用相转移催化反应可以进行；操作较简便，反应选择性高；副反应少等。例如，氯化苄与氰化钾作用生成苯乙腈的反应，若采用相转移催化反应，不仅时间缩短很多，且可定量完成。



(92) 液－液相转移催化反应 liquid－liquid phase transfer catalytic reaction

在相转移催化反应中，两相均为液相者，称为液－液相转移催化反应。例

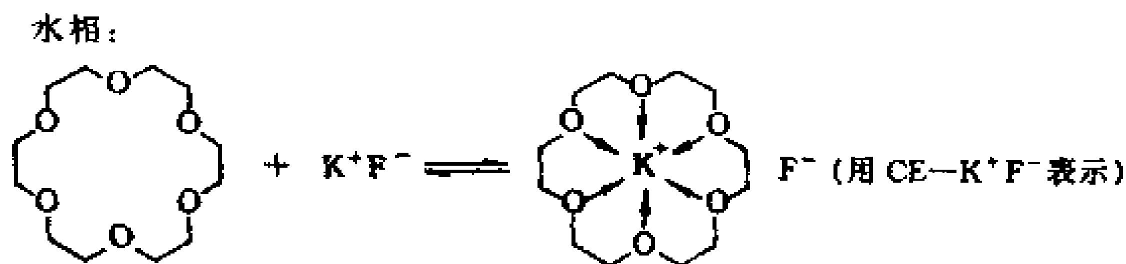
如，苄基溴（液体）与氟化钾（固体）的反应很难进行，若将苄基溴溶于甲苯中，氟化钾溶于水，则形成两相，然后加入 18－冠－6，则 18－冠－6 将 K^+ 络合使 F^- 裸露，并从水相通过两相界面转移到甲苯相（有机相），使 F^- 与苄基溴发生 S_N2 反应，生成苄基氟。



$$PhCH_2Br + KF \xrightarrow[\text{甲苯/水，100\%}]{18-\text{冠}-6} PhCH_2F + KBr$$

反应过程可示意如下：

水相：





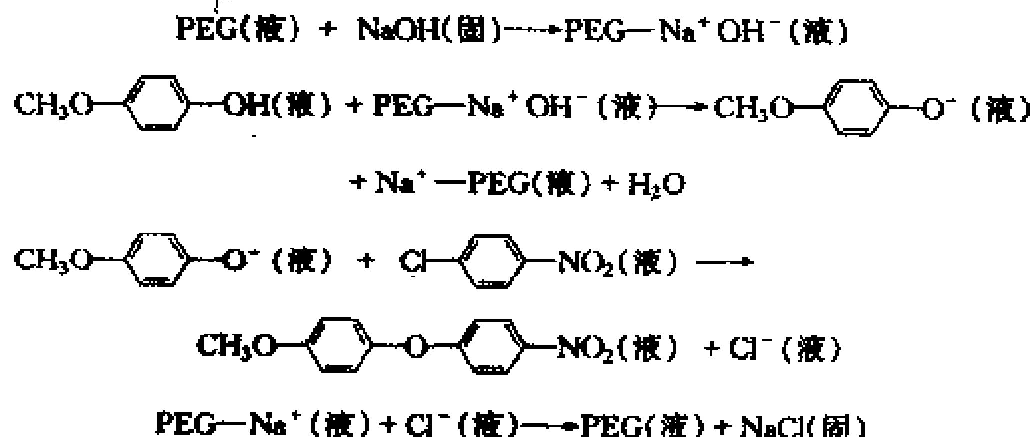
有机相：$PhCH_2Br + CE—K^+F^- \longrightarrow PhCH_2F + CE-K^+Br^-$



水　相：$CE—K^+Br^- \rightleftharpoons CE + K^+Br^-$

(93) 固－液相转移催化反应 solid－liquid phase transfer catalytic reaction

在相转移催化反应中，一相为固相，另一相是液相，称为固－液相转移催化反应。例如，在相转移催化剂聚乙二醇－400（PEG－400）存在下，对硝基氯苯、对羟基苯甲醚和固体氢氧化钠作用，生成 4－甲氧基－4′－硝基二苯醚的反应，是固－液相转移催化反应的实例之一。在反应中，PEG 首先与 NaOH 作用生成 $PEG—Na^+OH^-$，然后转移到液相中与对羟基苯甲醚作用生成相应的酚钠，这一步是固－液相转移催化反应，最后酚钠与对硝基氯苯反应生成醚（这一步不是相转移催化反应）。其反应可表示如下：



$$PEG(液) + NaOH(固) \longrightarrow PEG—Na^+OH^-(液)$$

$$CH_3O-C_6H_4-OH(液) + PEG—Na^+OH^-(液) \longrightarrow CH_3O-C_6H_4-O^-(液) + Na^+—PEG(液) + H_2O$$

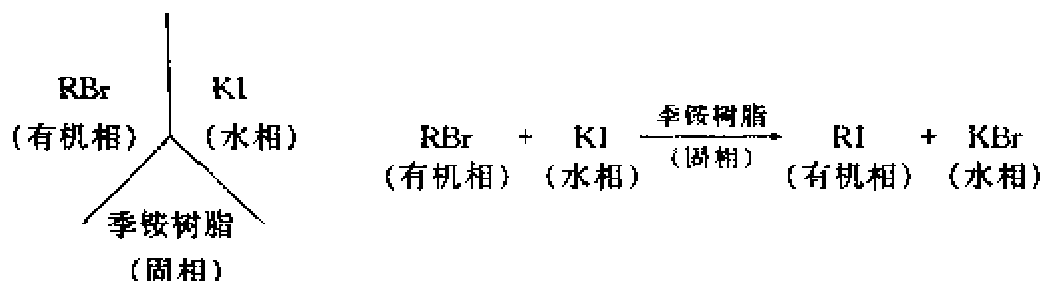
$$CH_3O-C_6H_4-O^-(液) + Cl-C_6H_4-NO_2(液) \longrightarrow CH_3O-C_6H_4-O-C_6H_4-NO_2(液) + Cl^-(液)$$

$$PEG—Na^+(液) + Cl^-(液) \longrightarrow PEG(液) + NaCl(固)$$

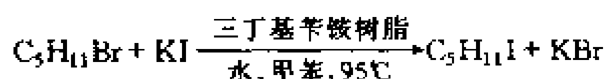
(94) 三相相转移催化反应 triphase phase transfer catalytic reaction

在液－液相转移催化反应中，当使用聚合物负载的相转移催化剂时，因催

化剂不溶于反应物所在两相(水相和有机相),这类反应称为三相相转移催化反应,简称三相催化。例如,在季铵树脂催化下的卤代烷进行的卤素交换反应,是这类反应之一。



RBr 是有机相,KI 水溶液是水相,季铵树脂是固相,反应体系形成三相。季铵树脂与季铵盐相似,首先与 KI 形成离子对(可用 Q^+I^- 表示),然后转移到有机相,则裸露的 I^- 与 RBr 反应。季铵树脂起着相转移催化剂作用,其作用与季铵盐相似。具体实例如:



(95) 自由基反应 free radical reaction

由具有未成对电子的分子参与的化学反应称为自由基反应。反应中的自由基可以是反应物、中间体或产物,但多数情况下是中间体。在自由基反应中,反应物分子中的键发生均裂,故亦称均裂反应。由于自由基具有未成对电子,它与电子成对的分子反应时,产生新的自由基,后者仍可进一步反应,这样连续不断地进行下去,所以自由基反应是连锁反应,亦称链反应。

各种自由基反应虽有很大不同,但一般都包括以下三个阶段。ⓐ链引发:产生自由基过程。ⓑ链增长:自由基进行反应过程。ⓒ链中止:自由基消失过程。例如烷烃的氯代反应:

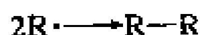






②和③可反复进行



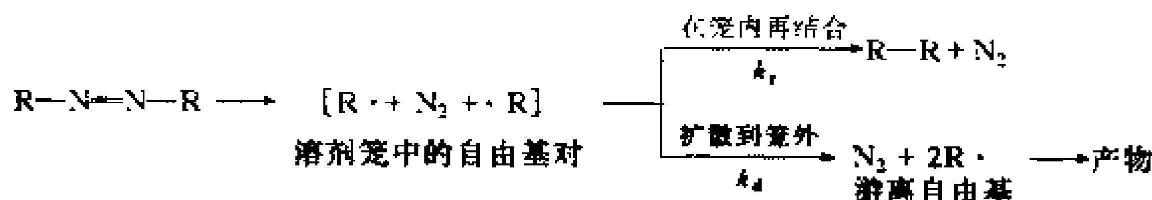




自由基反应的一般特点是：①反应通常在高温或气相中进行；②反应基本上不受催化剂如酸或碱的影响；③反应在自由基引发剂（如过氧化物或偶氮化合物）或光的作用下开始或加速；④反应一旦开始，反应速率很快，但可被阻聚剂（抑制剂或终止剂，如酚类等）减慢或终止。

（96）笼蔽效应 cage effect

在溶液中，分子最初生成的一对自由基（或离子）被溶剂分子所包围，包围一对自由基的溶剂称为"溶剂笼"，处于笼内的自由基可以再结合或歧化，由于溶剂笼的存在，影响了自由基扩散到笼外以游离的自由基与其它分子进行反应，由这种行为而反映出的现象称为笼蔽效应，简称笼效应。例如：



式中的 k_r 和 k_d 分别代表再结合成反应物和扩散为游离的自由基的速率常数。笼蔽效应常用 k_r/k_d 表示，其比值越大，笼蔽效应越大。笼蔽效应的大小与溶剂的粘度和温度等因素有关。溶剂的粘度大，笼蔽效应大；温度高，笼蔽效应小。

（97）自由基取代反应 free readical substitution reaction

自由基取代分子中某个原子（多数是氢原子）的反应，称为自由基取代反应。由于取代时发生 C—L 键的均裂，故亦称均裂取代反应。常用 S_H 表示。例如：



$$R_3CH \xrightarrow[-HCl]{Cl\cdot} R_3C\cdot \xrightarrow[-Cl\cdot]{Cl_2} R_3CCl$$

自由基取代反应常用的底物有：烷烃、环烷烃、含有 α－氢原子的烯烃和环烯烃、芳烃等。常用的试剂有卤素、N－卤代丁二酰亚胺、次卤酸叔丁酯、过氧酸叔丁酯、四氯化碳、三氯溴甲烷、硫酰氯、五氯化磷、二氯化硫和硝酸等。

自由基取代反应的机理，通常包括链引发、链增长和链终止三个阶段，其通式如下：



链引发：$X—Y \longrightarrow X\cdot + Y\cdot$



链增长：$X\cdot + H—R \longrightarrow H—X + R\cdot$

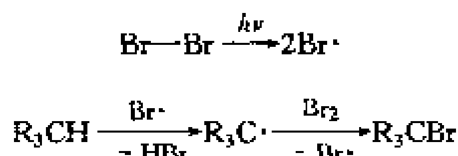


$R\cdot + X—Y \longrightarrow R—Y + X\cdot$



链终止：$R\cdot + \cdot X \longrightarrow R—X$ 等

在自由基取代反应中，通常是在光或引发剂作用下试剂首先转变成自由基，然后该自由基取代底物中的一个原子，这种取代反应称为双分子均裂取代反应，常用 S_H2 表示。例如：

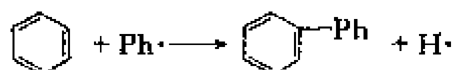


反应过程中产生的溴原子可以继续反应，反应速率的决定步骤是 Br· 夺取氢原子。

(98) 芳香族自由基取代反应 aromatic free radical substitution reaction

自由基进攻芳环所发生的取代反应，称为芳香族自由基取代反应。例如：

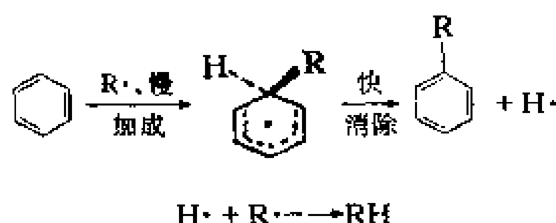






进攻芳环的自由基可以是芳香的、脂肪的或其它自由基，如 Ph·，·CH_3，·OH 和·$CONH_2$ 等。

反应机理与芳香族亲电取代反应相似，是按加成－消除机理进行的：



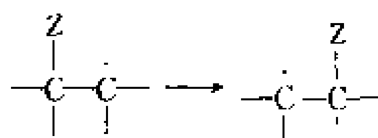
$$H\cdot + R\cdot \longrightarrow RH$$

取代苯(Ph—Z)的自由基取代与其亲电取代反应不同：①苯环上原有取代基(Z)不论是吸电基还是供电基，取代苯自由基取代的反应速率一般都比苯快；②不论苯环上原有取代基的本质如何，在进行自由基取代反应时，自由基都是优先进攻苯环上原有取代基的邻位和对位。

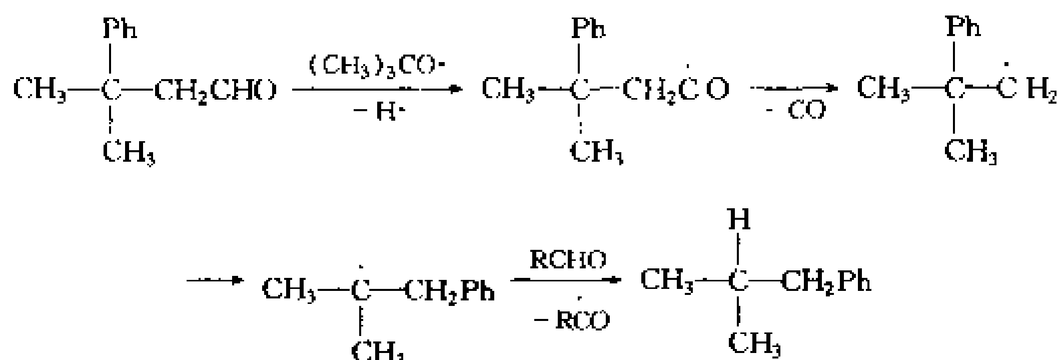
与芳香族亲电和亲核取代反应相比，芳香族自由基取代反应的理论研究和实际应用都较少。

(99) 自由基重排反应 free radical rearrangement reaction

在重排反应中，迁移基团(Z)带着一个未成对电子迁移到分子内另一个自由基原子上，这种重排反应称为自由基重排反应。它与碳正离子重排相比是较少的，且主要发生 1,2－迁移。其通式为：



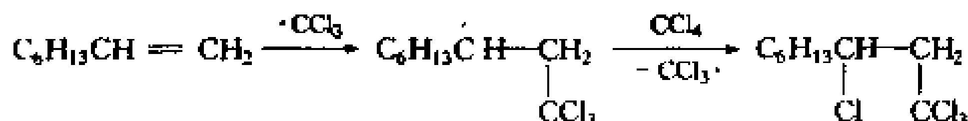
例如：

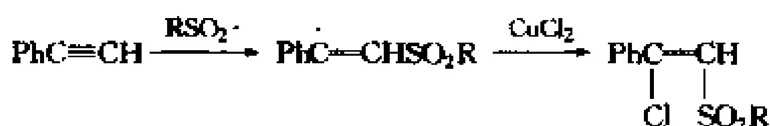


能发生1,2－迁移的基团一般有芳基、乙烯基、卤素和乙酰氧基等。

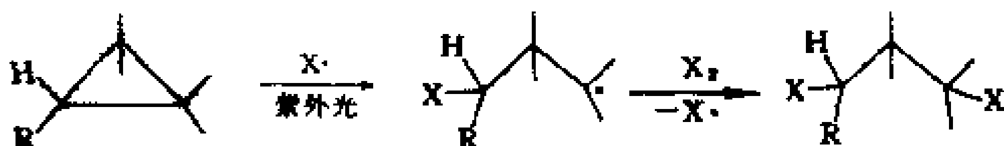
(100) 自由基加成反应 free radical addition reaction

首先由自由基进攻分子中的碳原子(主要是 C═C 双键碳原子)进行加成,经较稳定的自由基中间体生成产物的反应,称为自由基加成反应。例如:









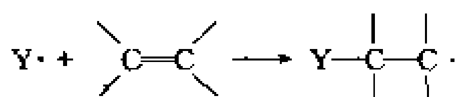
反应底物通常有:烯烃和炔烃及其某些衍生物、芳烃以及环丙烷和多烷基取代环丙烷等。其中以烯烃最重要。常用的试剂有:卤素(氯和溴)、多卤代烷(如 CCl_4, $CBrCl_3$, ClF_3 等)、醇、醚、缩醛、脂肪族醛和酮、羧酸及其酯、含硫化合物(如 RSH, H_2S, SO_2Cl_2 等)、含氮化合物(如 R_2NCl, N_2O_4 等)、含磷化合物(如 PCl_3, PH_3 等)和硅化合物(如$HSiCl_3$, $HSiBr_3$, SiH_4 等)等。

与其它自由基反应相似,此反应机理亦包括链引发、链增长和链终止三个阶段,其通式如下:

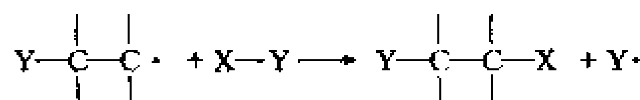
链引发：

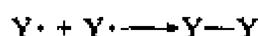




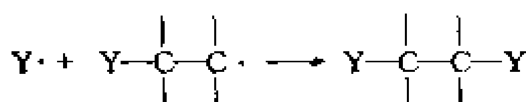


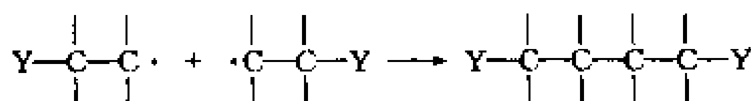
链增长：



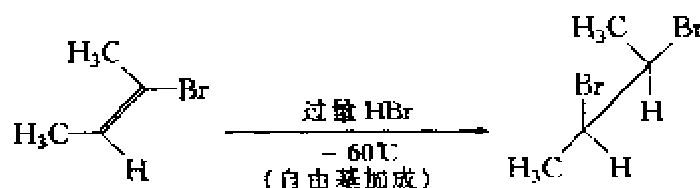


链终止：





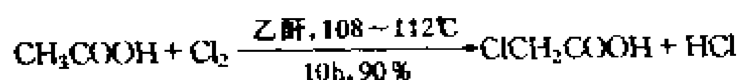
对 C═C 双键的自由基加成，在低温用高浓度试剂时，优先进行反式加成，而在室温用较低浓度试剂时，加成则无立体选择性。例如：

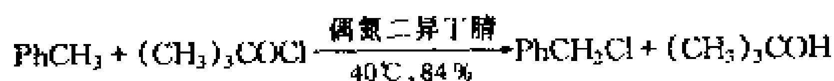


自由基加成是自由基反应中最重要的一类。

(101) 卤化 halogenation

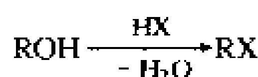
有机化合物分子中的氢原子被卤原子取代的反应，称为卤化或卤化反应。卤化包括氟化、氯化、溴化和碘化，其中较常用者为氯化和溴化。能发生此反应的有机化合物主要有：烷烃、烯烃、炔烃、芳烃、酚、醚、醛、酮、羧酸、酰氯、酰胺、胺、砜、亚砜、杂环化合物和某些元素有机化合物等。常用的卤化试剂有：卤素、N－卤(氯和溴)代丁二酰亚胺、次氯酸叔丁酯、亚硝酰氯和次卤酸钠等。例如：





这是在有机化合物中引入卤原子的重要方法之一，在有机合成中具有重要意义。

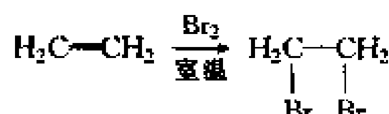
卤原子取代其它基团或卤原子相互交换，也是在分子内引入卤原子的有效方法，例如：







除通过取代反应引入卤原子外，利用加成反应亦可，如不饱和化合物和小环烷烃与卤素或卤化氢等的加成：

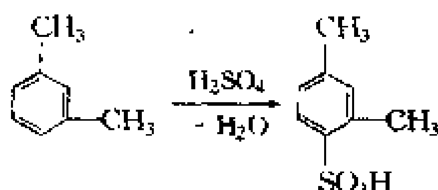


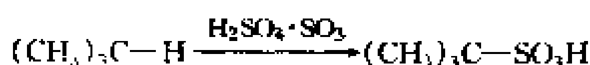


通过卤原子取代羟基等基团或卤化物与有机化合物进行加成在分子中引入卤原子的反应，广义地也称卤化反应。但在多数情况下，卤化反应是指卤原子取代分子中的氢原子而言。

(102) 磺化 sulfonation

有机化合物分子中与碳原子相连的氢原子被磺酸基取代的反应，称为磺化或磺化反应。例如：

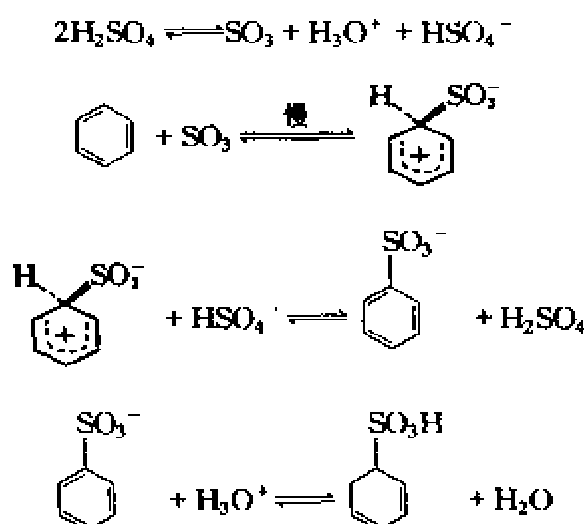




常用的磺化试剂有：浓硫酸、发烟硫酸、溶于各种溶剂中的三氧化硫（常用溶剂有：氯仿、1，2－二氯乙烷、液体二氧化硫、发烟硫酸、硫酸－β－氯乙酯、1，4－二氧六环和吡啶等）、氯磺酸（在四氯化碳中，1mol）、二氧化硫和氯气的

1:1 混合物、硫酰氯等。底物有:脂肪族化合物(如烷烃、烯烃、醚、醛、酮、羧酸、酸酐等)、芳香族化合物(如苯、萘、蒽、菲等及其衍生物)、杂环化合物(如呋喃、吡咯、噻吩、吲哚、吡啶、喹啉等)。

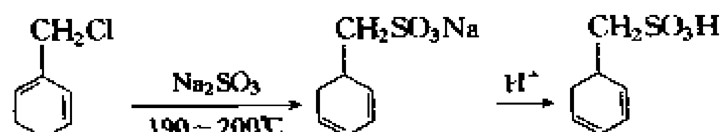
磺化反应中的进攻试剂尚无定论,可能随磺化试剂不同而异。对于芳香族化合物的磺化,一般认为是 SO_3 或其共轭酸 SO_3H^+。例如,苯用浓硫酸磺化时,其反应机理可能如下:



在磺化反应中,以芳烃及其衍生物的磺化最为重要,广泛用于洗涤剂、离子交换树脂、染料和药物等的生产中。

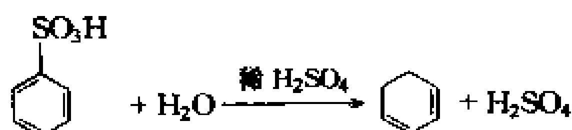
芳香族化合物的磺化是可逆反应,这一性质已被用于有机化合物的合成及分离上。

磺化反应是在分子中引入磺酸基的重要方法,称为直接磺化法。另一种引入磺酸基的方法是,利用活泼的有机卤化物与亚硫酸盐(如 Na_2SO_3, K_2SO_3, $NaHSO_3$ 等)反应,使 SO_3M(K, Na)取代卤原子,然后酸化得到磺酸,这种方法称为间接磺化法,但一般不称之为磺化反应。例如:

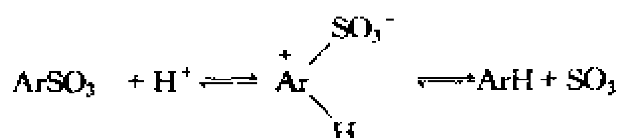


(103) 脱磺酸基 desulfonation

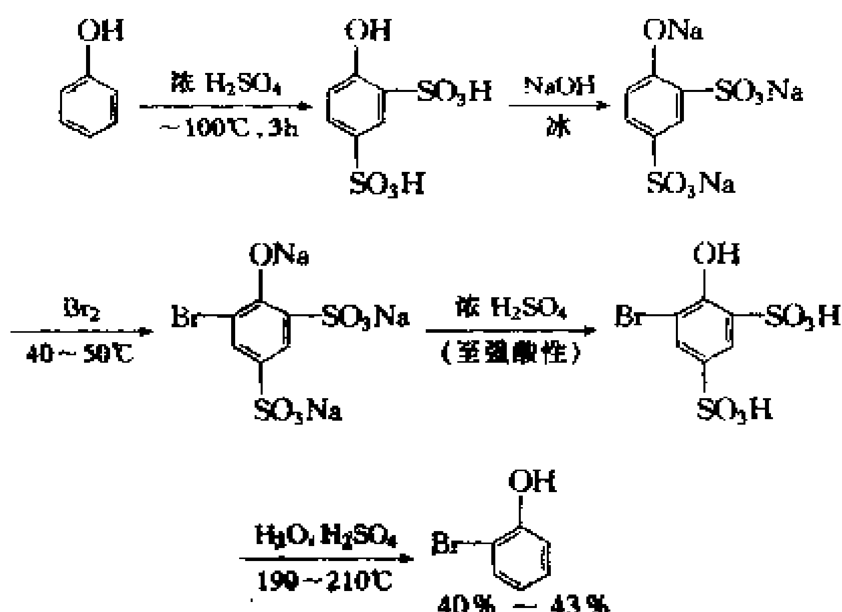
在酸催化下,芳磺酸或其盐与水共热,磺酸基被氢原子取代,称为脱磺酸基或脱磺酸基反应。例如:



脱磺酸基是磺化的逆反应。该反应一般是在加压下，于150～200°C，在稀盐酸或稀硫酸溶液中进行。脱磺酸基的反应机理，根据微观可逆性原理，是磺化机理的逆过程。例如，苯磺酸脱磺酸基的反应机理(见磺化词条)是：



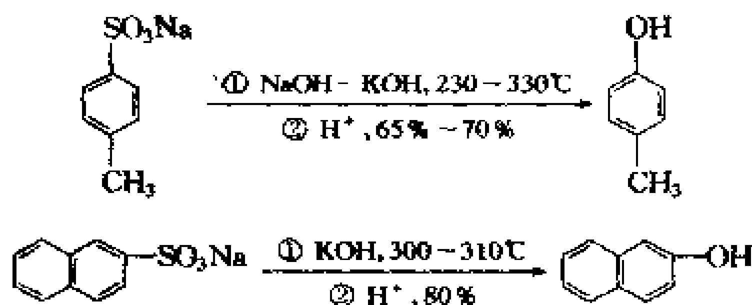
磺化和脱磺酸基两个反应联合使用，在有机合成上具有一定的意义。例如，由苯酚合成邻溴苯酚，为了使溴原子进入羟基的邻位采取了先磺化、然后再脱磺酸基来实现。



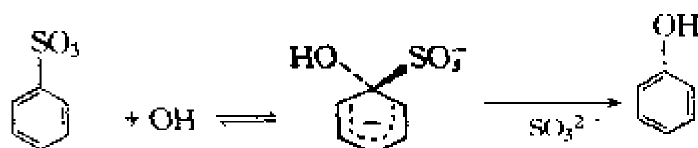
另外，脱磺酸基也可用于分离和提纯某些异构体。

(104) 碱熔 alkali fusion

芳磺酸的钠或钾盐与氢氧化钠和/或氢氧化钾共熔，磺酸基被羟基取代的反应，称为碱熔。例如：



此反应属于芳香族亲核取代，反应机理可能如下(以苯磺酸的碱熔为例)：

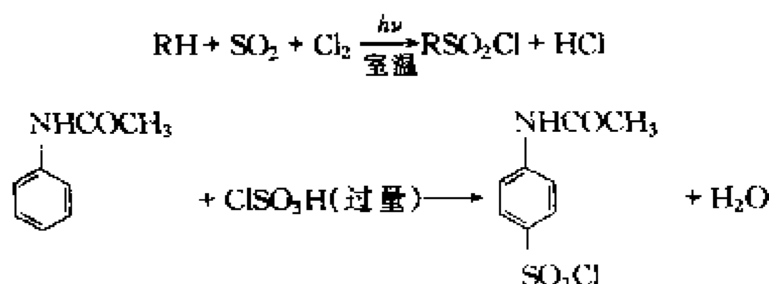


在碱熔过程中，因有碱存在，产物是酚盐而不是酚，需经酸化才得到酚。碱熔是制备酚类的方法之一。例如，制备对甲苯酚、β－萘酚、间氨基苯酚和 3，5－二羟基苯甲酸等。由于碱熔在高温下进行，芳环上的 X，CN，COOR，CHO 等基团易被强碱破坏，故相应的酚不能用碱熔法制备。另外，在磺酸基的间位有硝基等吸电子共轭效应的基团存在时，磺酸基邻、对位上的氢原子易被羟基取代，同时硝基还能引起氧化－还原副反应，因此不宜用碱熔法制备相应的酚。

(105) 氯磺化反应 chlorosulfonation

氯磺化反应一般是指有机分子中与碳原子相连的氢原子被氯磺酰基取代的反应。例如：

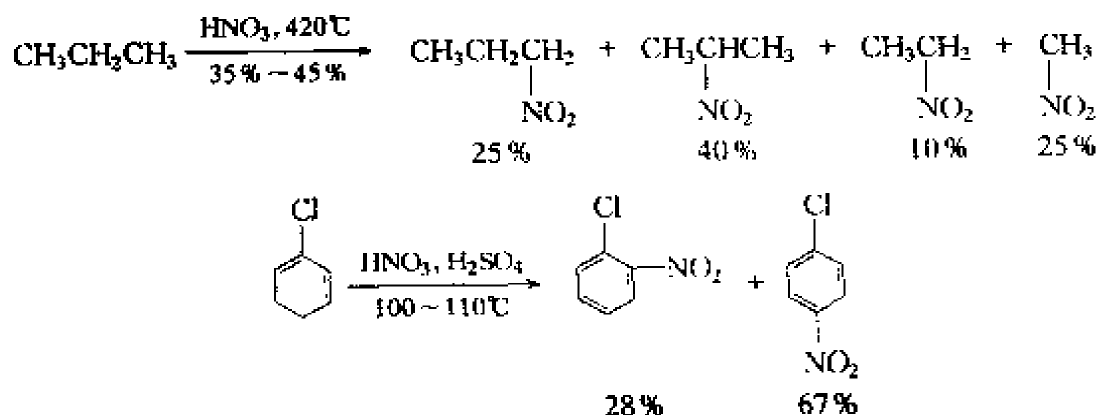
$$RH + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{室温}]{h\nu} RSO_2Cl + HCl$$

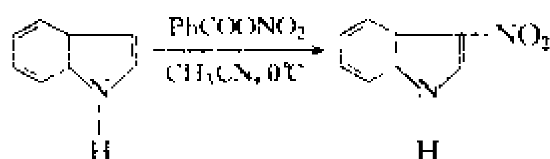


在光作用下，烷烃与二氧化硫和氯气作用发生氯磺酰化生成烷基磺酰氯的反应，称为 Reed 反应。此反应属于自由基机理。烷基磺酰氯是活性很高的化合物，利用它可以生产烷基磺酸盐类表面活性剂和许多重要的精细化工产品。芳基磺酰氯的产率通常较高，用于合成芳磺酰胺等。

(106) 硝化 nitration

有机化合物分子中与碳原子相连的氢原子被硝基取代的反应，称为硝化或硝化反应。例如：





常用的硝化试剂有：各种浓度的硝酸、混酸（浓硝酸和浓硫酸的等量混合物）、碱金属硝酸盐（如钠或钾盐）和硫酸、硝酸（或硝酸与硫酸的混合物）与乙酐（或冰醋酸）、有机硝酸酯（如硝酸乙酯、丁酯和戊酯、乙酰硝酸酯、苯甲酰硝酸酯等）、亚硝酸和四氧化二氮、五氧化二氮、四氟硼酸硝鎓（$NO_2^+BF_4^-$）、硝酸盐（如铜、铁、镁、铈、锂盐等）与乙酐和乙酸等。常用的底物有：烷烃、环烷烃、芳香族化合物（如苯、萘、蒽、菲及其衍生物等）、杂环化合物等。

硝化因底物、试剂和反应条件等不同，其反应机理也不同。如烷烃的气相硝化是自由基机理：



$$R-H + \cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2$$



$$HNO_2 + HNO_3 \longrightarrow 2\cdot NO_2 + H_2O$$

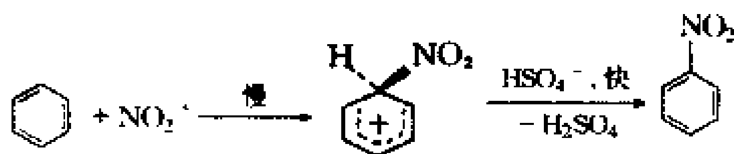


$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow RNO_2$$

氢原子被取代的难易次序为 3°＞2°＞1°，且大多数烷烃生成不同硝基化合物以及碳原子数较少的硝基化合物的混合物。芳烃及其衍生物、杂环化合物的硝化则属于亲电取代。如苯用混酸硝化的反应机理如下：



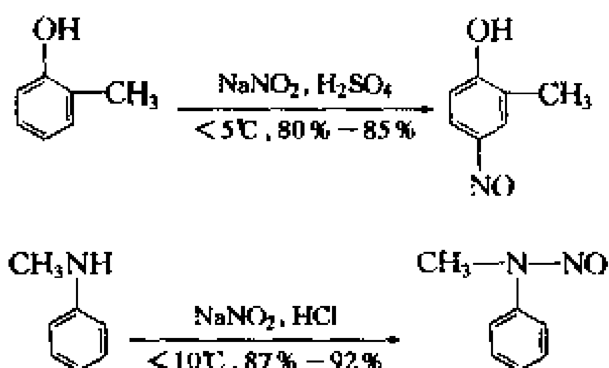
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$



在上述底物中，芳香族化合物的硝化最为重要，它在工业上具有重要意义，可用来制备炸药和香料等，又因硝基可以还原成氨基，其用途更为广泛，如制备染料等。低级烷烃的硝化在工业上可用来制备低级硝基烷，后者是优良的有机溶剂

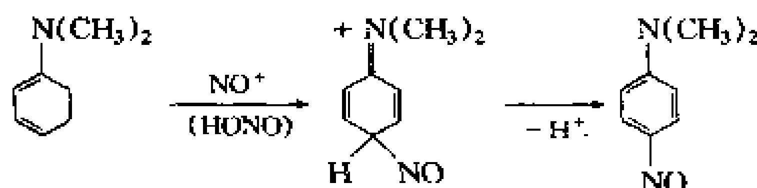
(107) 亚硝化 nitrosation

有机化合物分子中与碳或氮原子相连的氢原子被亚硝基取代的反应，称为亚硝化或亚硝化反应——分别称为 C－亚硝化或 N－亚硝化。例如：邻甲苯酚与亚硝酸反应，苯环上的一个氢原子被亚硝基取代，属于 C－亚硝化；N－甲基苯胺与亚硝酸作用，氮上的一个氢原子被亚硝基取代，属于 N－亚硝化

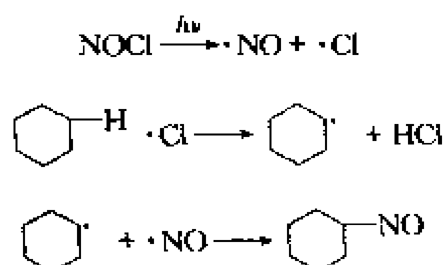


能发生此反应的常见底物有：烷烃、碳原子上连有活泼氢的化合物、脂肪族仲胺、芳香族仲胺、酚类等。常用的试剂有亚硝酸（亚硝酸盐和硫酸或盐酸）、亚硝酸烷酯、亚硝酰氯等。

反应机理因底物、试剂和反应条件等不同而异。例如，酚和芳胺环上的亚硝化是一种亲电取代反应：



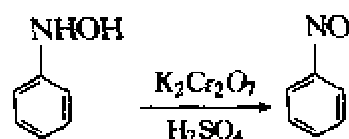
而环己烷的亚硝化反应则是按自由基机理进行的：



此反应是从环己烷合成己内酰胺的重要一步。

脂肪族亚硝基化合物不稳定，亚硝化反应除少数外，一般无重要意义。具有制备价值的是酚类和芳胺的亚硝化反应。

伯胺和羟胺衍生物的脱氢和氧化亦可在分子内引入亚硝基，这种引入亚硝基的方法，虽然有时亦包括在亚硝化反应中，但一般不称为亚硝化反应。例如：



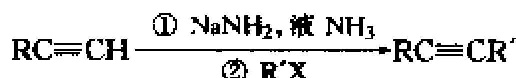
(108) 烷基化 alkylation

在有机化合物分子中的碳、氮、氧和硫等原子上引入烷基的反应称为烷基化或烷基化反应。烷基化主要有三大类：碳原子烷基化——*C*－烷基化；氮原子烷基化——*N*－烷基化；氧原子烷基化——*O*－烷基化（分别参见有关词条）。这是一类取代反应。醛或酮等与 Grignard 试剂加成，虽然在分子内也引入了烷基，但一般不称之为烷基化。

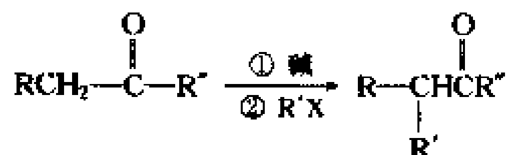
(109) *C*－烷基化 *C*－alkylation

在有机化合物分子中的碳原子上引入烷基的反应，称为 *C*－烷基化。能发生此反应的底物主要有烷烃、烯烃、炔烃、芳烃、杂环以及含有 α－氢原子的醛、酮、羧酸酯和腈等。常用的烷基化剂有卤代烷、烯烃和醇等。例如：









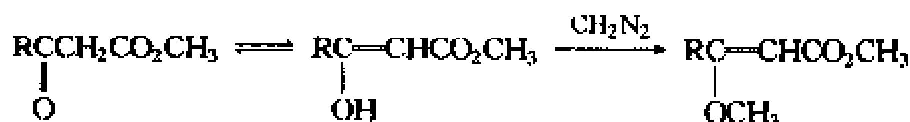
C－烷基化在有机合成中具有重要用途。例如，Friedel－Crafts 烷基化反应（见 Friedel－Crafts 反应词条）等。

(110) *O*－烷基化 *O*－alkylation

在有机化合物分子中的氧原子上引入烷基的反应，称为 *O*－烷基化。能发生此反应的底物主要有醇、酚和烯醇等。常用的烷基化剂有卤代烷、醇、硫酸烷酯、芳磺酸烷酯和重氮甲烷等。例如：



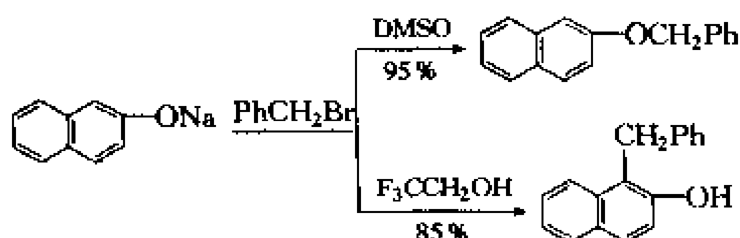




此反应在有机合成中应用较广。例如，可利用此反应制备混醚（见 Williamson

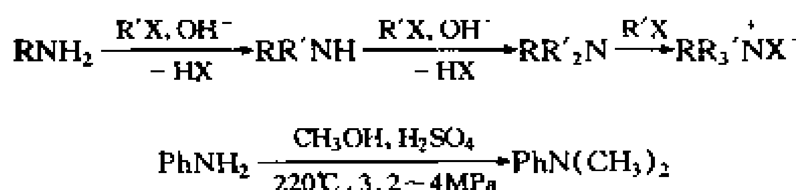
醚合成词条)。

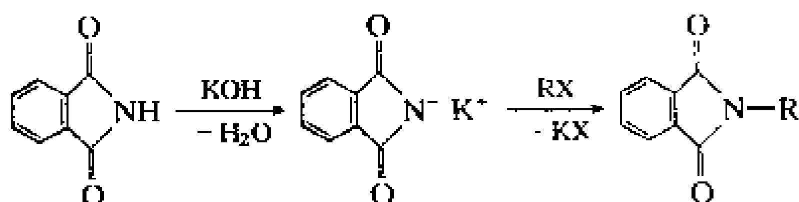
C－烷基化和 O－烷基化在某些情况下是相互竞争的,反应部位以何为主,与反应物的结构和溶剂的性质等因素有关。例如:



(111) N－烷基化 N－alkylation

在有机化合物分子中的氮原子上引入烷基的反应,称为 N－烷基化。能发生此反应的底物主要有胺、酰胺和酰亚胺等。常用的烷基化剂有卤代烷、醇、硫酸烷酯和芳磺酸烷酯等。例如:

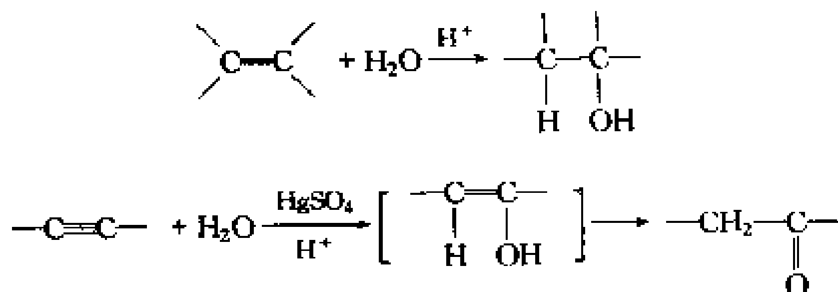


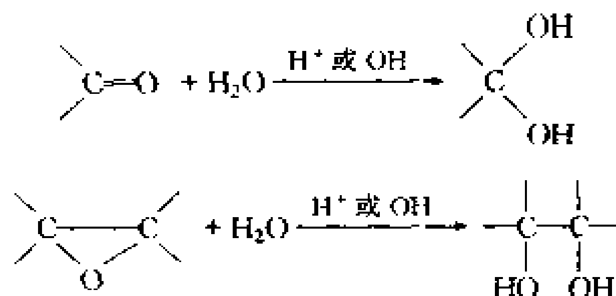


此反应是制备脂肪胺、N－取代和/或 N,N－二取代芳胺的重要方法。酰亚胺的 N－烷基化则是合成纯伯胺的重要方法(见 Gabriel 合成词条)。

(112) 水合 hydration

有机化合物与水直接化合的反应,称为水合(水化)或水合(水化)反应。此反应多数在催化剂作用下进行。底物主要有:烯烃及其衍生物、炔烃及其衍生物、醛、酮和环氧化合物等。

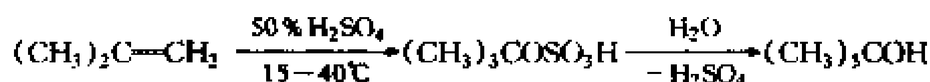




水合反应在工业上具有重要的价值。例如烯烃的水合是制备醇的主要途径之一。烯烃在催化剂作用下，直接与水作用制备醇的方法，称为直接水合法。若在浓硫酸作用下，先制得硫酸氢酯然后再水解制备醇的方法，称为间接水合法或硫酸法（实为酯化、水解反应）。例如，工业上生产乙醇的方法之一是采用直接水合法：



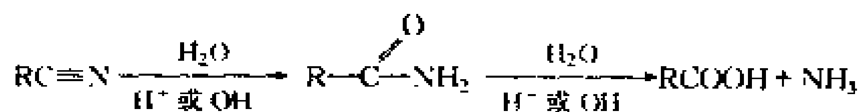
工业上生产叔丁醇的方法之一是采用间接水合法：

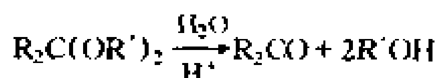


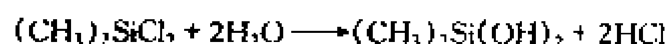
(113) 水解 hydrolysis

有机化合物与水作用而分解的反应，统称水解或水解反应。水解主要是取代反应，有机化合物经水解生成两个或多个产物。能发生水解的有机化合物种类很多，如卤代烃、乙烯基醚、羧酸衍生物（酸酐、酯、酰胺、酰亚胺等）、腈、卤代酸、无机酸酯（硝酸酯、硫酸酯等）、缩醛、缩酮、原酸酯、臭氧化物、硝基烷、N－亚硝基化合物、烯胺、重氮化合物、磺酸衍生物（磺酰氯和磺酰胺等）、元素有机化合物（烷基卤硅烷、烷基卤化磷、膦酸酯、烃基卤化镁、烷基锂等）、杂环化合物（噁嗪、噁唑啉等）、碳水化合物、蛋白质和脂肪等。例如：





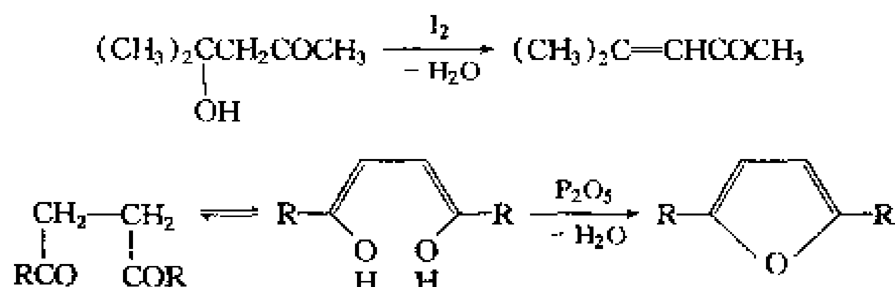




(114) 脱水 dehydration

含氧有机化合物分子内失去水分子的反应，称为脱水或脱水反应。常见

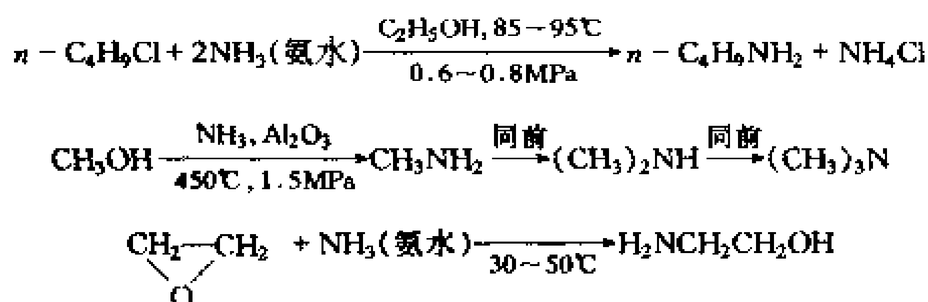
的底物有羟基化合物(醇、羟基醛、羟基酮、羟基酸等)、羧酸、酰胺、1,4－二酮等。常用的脱水剂很多,如浓 H_2SO_4, $SOCl_2$, PCl_5, $POCl_3$, Al_2O_3, I_2, 无水 HCO_2H, CH_3COCl, $(CH_3CO)_2O$, $ZnCl_2-HOAc$ 等。例如:



相同或不同的两分子之间失去水的反应,有时亦称脱水反应。

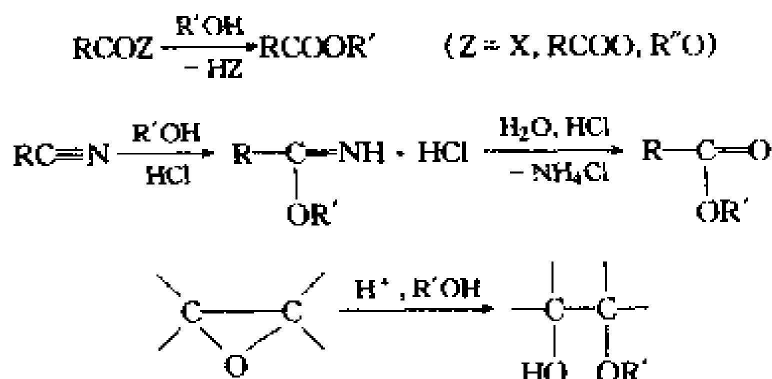
(115) 氨解 ammonolysis

有机化合物与氨作用,被氨分解,其中一部分与氨基相连成为氨基取代产物的反应。称为氨解或氨解反应。这些有机化合物通常是卤代烃、醇、酚、环氧化合物和羧酸衍生物(酰氯、酸酐和酯等)。除氨外,伯胺和仲胺亦发生此反应。例如:



(116) 醇解 alcoholysis

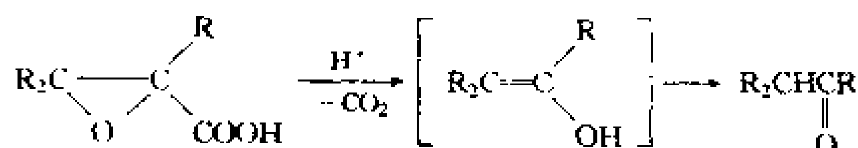
有机化合物与醇作用,被醇分解,其中一部分与醇的一部分结合的反应,称为醇解或醇解反应。这些有机化合物通常是羧酸衍生物(酰氯、酸酐、酯等)、腈和环氧化合物等。



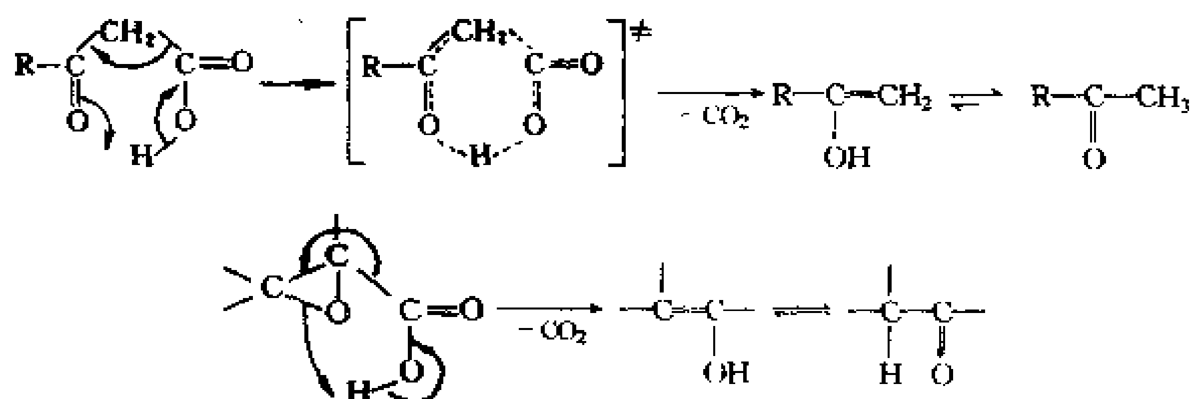
其中酯的醇解又称酯交换(见酯交换词条)。

(117) 脱羧 decarboxylation

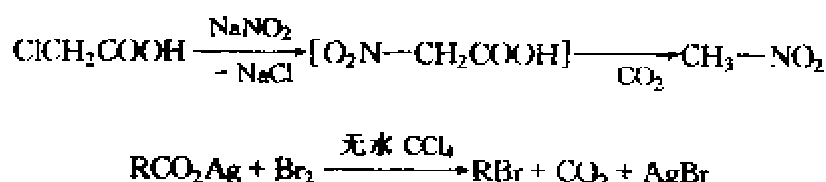
羧酸及其盐失去二氧化碳的反应，称为脱羧或脱羧反应。这些化合物通常是脂肪族、芳香族和杂环的羧酸及其盐(如钠、钙、银或铁盐等)，α－碳原子上连有吸电基如卤原子、硝基、羧基、氰基、羰基和酯基等的羧酸及其盐，α,β－环氧酸(即缩水甘油酸)和氨基甲酸等。反应通常在酸、碱和溴等作用下加热完成，有时只需加热甚至室温即可。例如：



由于底物和反应条件等不同，则反应机理不同。例如，β－酮酸(β－二羧酸)和 α,β－环氧酸的脱羧机理如下：

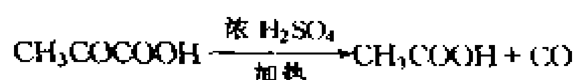


另外，还有一些羧酸及其盐的脱羧同时发生取代反应。例如：



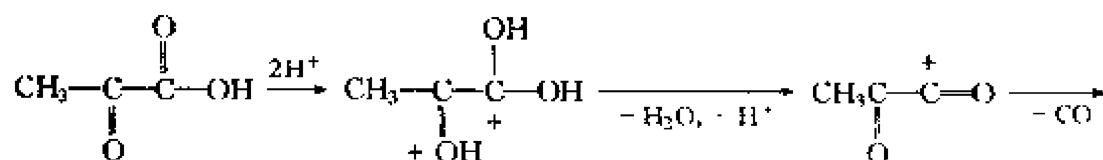
(118) 脱羰 decarbonylation

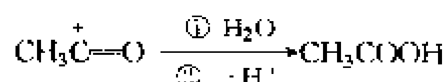
某些含有羰基的化合物，在一定条件下失去一氧化碳(即脱去羰基)的反应，统称脱羰或脱羰反应。其中 α－羰基酸及其酯的脱羰反应，最为常见。α－羰基酸及其酯在强酸(如浓硫酸)作用下，或在一定条件下加热，有时失去一氧化碳。例如：

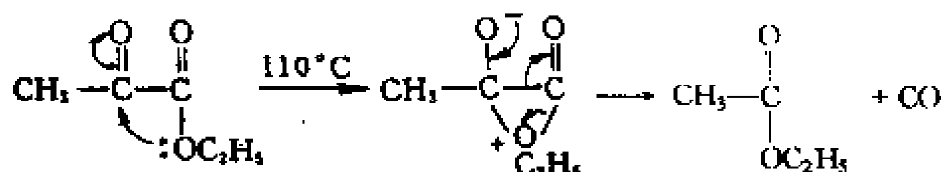




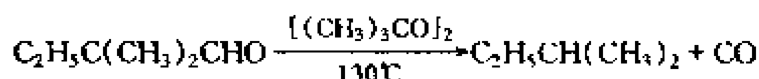
由于底物和反应条件不同，脱羰的反应机理不同。上述反应的机理可能如下：



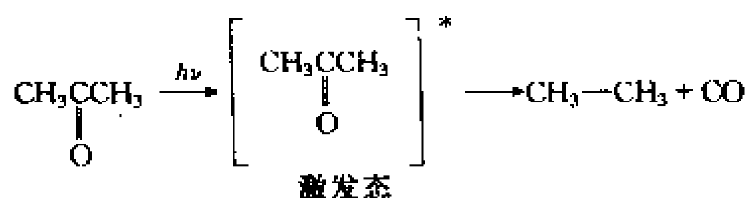


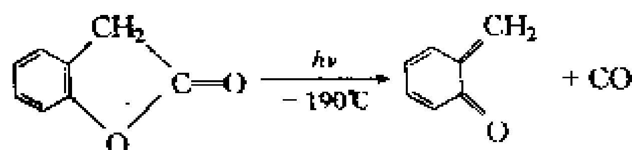


醛和酮在一定条件下亦可发生脱羰反应。例如，某些醛在特殊催化剂的作用下，或进行某些自由基反应时，可失去一氧化碳：



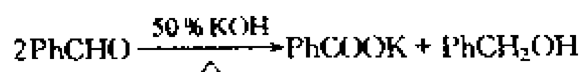
又如，醛和酮在气相进行光解反应、烯醇内酯和苯酚内酯进行光化学反应时，亦可发生脱羰反应：



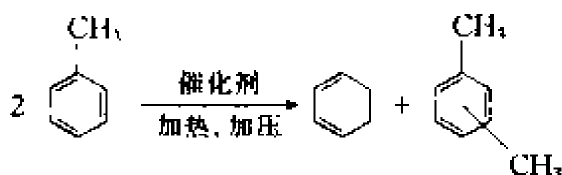


(119) **歧化** disproportionation

两个相同或同类的有机分子或物种，在一定条件下相互作用时，彼此向相反方向转化生成两个不同产物的反应，通常称为歧化或歧化反应。例如：



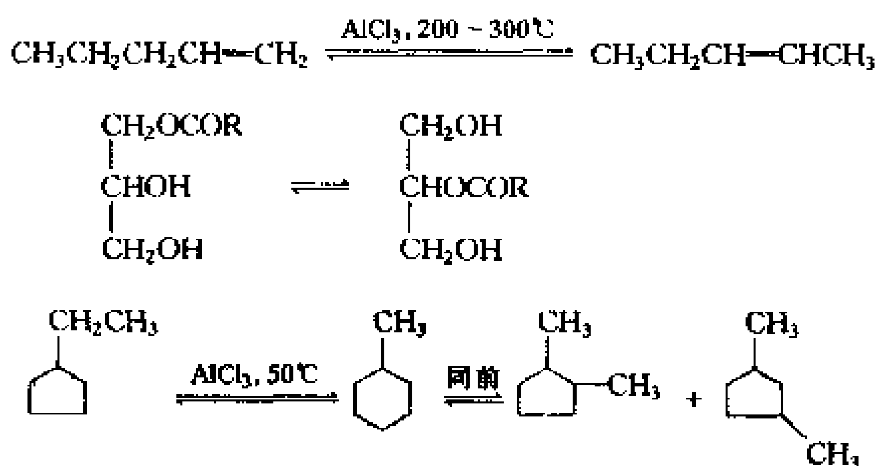




许多不同类型的化合物也可以发生歧化反应，但本质不同。如上述三个反应：苯甲醛的歧化，是一分子被氧化成酸，一分子被还原成醇；乙基自由基的歧化，是一个自由基失去氢原子，而另一个自由基得到氢原子；最后一个反应则是一个甲基从一个苯环转移到另一个苯环。

(120) 异构化 isomerisation

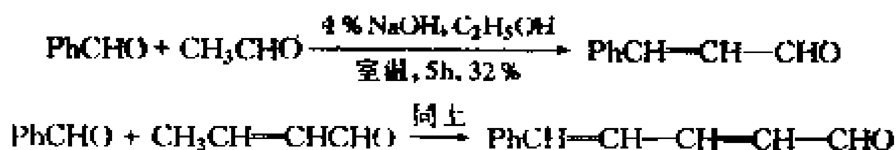
由一个化合物转变成为其异构体的反应，称为异构化或异构化反应。例如：



上述反应属于构造异构。烃类的异构化在石油工业中具有重要意义。

(121) 插烯作用 vinylogy

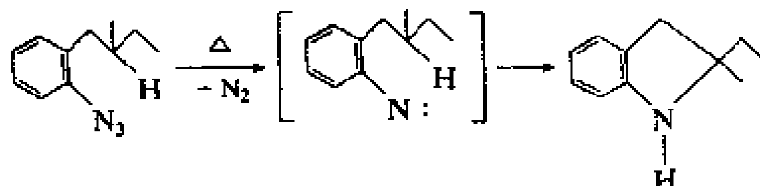
在具有 $A—E_1═E_2$ 或 $A—E_1≡E_2$（E_1 和 E_1 代表非金属原子）构造的分子中，若在 A 和 E_1 之间插入 1,2－亚乙烯基（ —CH═CH— ）单元，所得化合物[$A\leftarrow CH═CH \rightarrow_n E_1═E_2$ 或 $A\leftarrow CH═CH \rightarrow_n E_1≡E_2$]的性质通常类似于原来分子的性质，称为插烯作用，亦称插烯原则或插烯规律。插烯后的化合物称为插烯物（vinylog）。例如，乙醛的 α－氢原子受醛基的影响比较活泼，乙醛与苯甲醛可以发生 Claisen－Schmidt 缩合。在乙醛的插烯物 2－丁烯醛分子中，醛基对甲基的影响仍然存在，故在相同条件下，与乙醛一样也可与苯甲醛发生类似的缩合反应。



但并不是任何插烯物的性质均与原母体化合物相同，例外是有的。例如，硝基苯进行亲电取代反应，主要生成间位取代产物，但在硝基与苯环之间插入1,2-亚乙烯基形成的插烯物 Ph—CH═CH—NO_2，硝化只得2%的间位产物。同样，Ph—COOH 的插烯物 Ph—CH═CH—COOH 的硝化几乎没有间位产物。

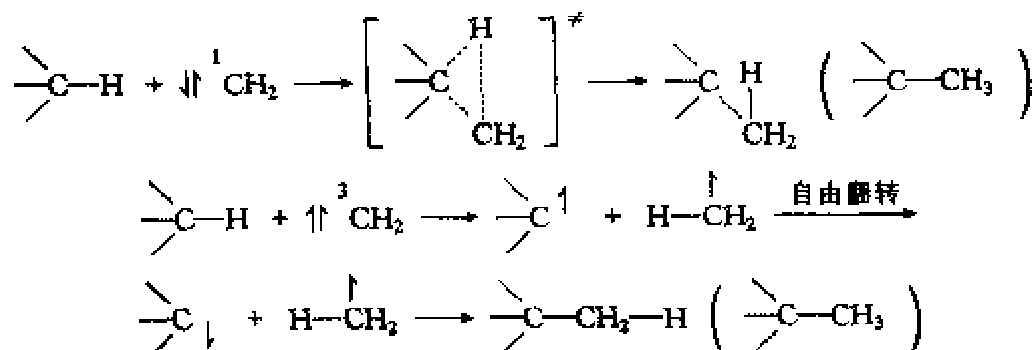
〔122〕插入反应 insertion reaction

碳烯和氮烯与有机化合物反应时，可插入到该化合物分子中某些σ键上的反应，称为插入反应。例如：

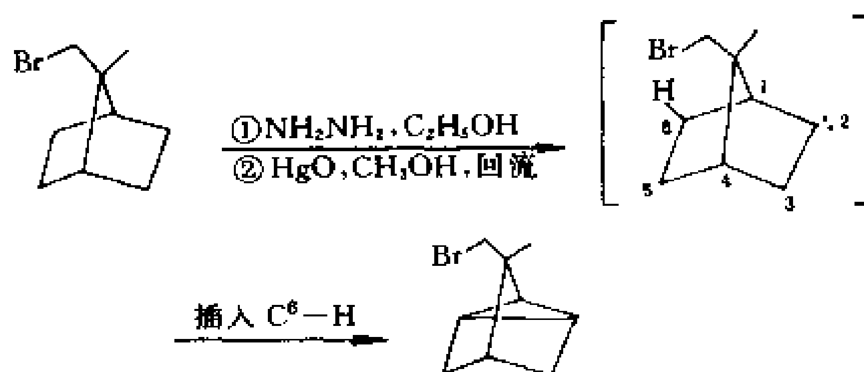


碳烯能够插入的σ键主要有C—H，C—Cl，C—Br，C—O，O—H，N—H，S—H和Si—H键等，其中以C—H键的插入最为重要。

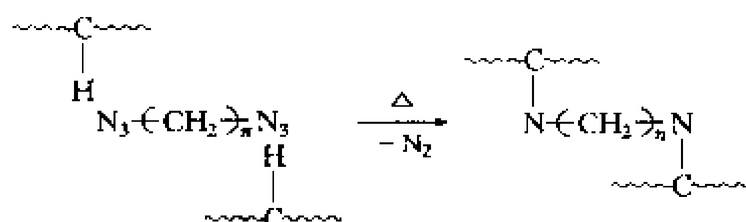
无论是单线态碳烯还是三线态碳烯对C—H键的插入都得到相同产物。但由于两者的电子自旋状态不同，其反应机理不同。前者是经过三中心环状过渡态的一步机理，而后者是两步单电子自由基机理：



单线态碳烯对不同类型C—H键的插入只有很小的选择性，三线态碳烯则也只具有略大的选择性。其选择性的大小次序都是：叔氢＞仲氢＞伯氢。碳烯对C—H键的插入反应，既可在分子间进行，亦可在分子内进行。分子间插入反应因生成混合物，在有机合成中没有重要价值。分子内插入反应因能制取较大张力的环状化合物而具有合成意义。例如，在α-檀香烯的合成中，C—H键的插入是关键的一步。

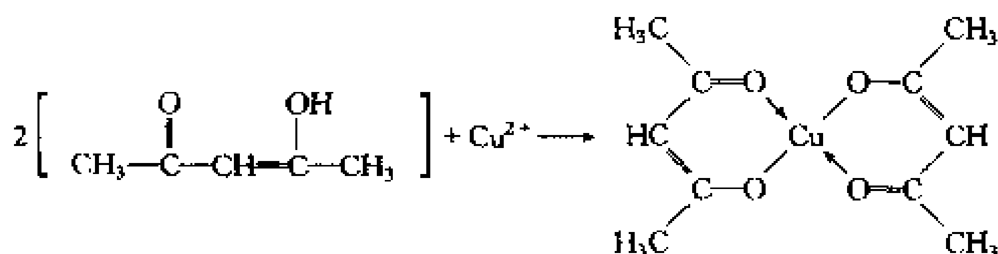


氮烯的插入反应与碳烯基本相似，亦能对C—H，O—H和N—H键等进行插入反应，单线态和三线态氮烯的插入反应机理也不相同，等等。但氮烯还能插入到C—C σ键中，而碳烯对C—C σ键的插入仍未得到最后证实。氮烯对C—H键的分子间插入反应，已在聚丙烯的交联中获得实际应用。



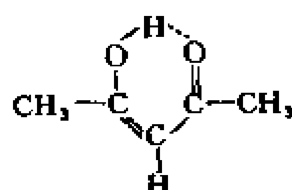
(123) 螯合作用 chelation

一分子或两分子的官能团与金属离子之间，通过配位作用生成环状构造的化学反应，称为螯合作用，亦称螯环化或环合作用。当能生成5，6或7元环时，发生螯合作用是可能的，生成的环称为螯合环。例如，β－戊二酮（烯醇式）与Cu^{2+}离子可以形成螯合环：

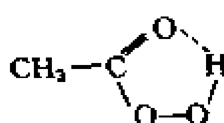


通过螯合作用得到的某些金属螯合剂具有较广泛的用途。例如，乙二胺四乙酸二钠由于能与某些金属离子发生螯合作用，而被用于水净化，去除锅炉水垢和工业清洗等。

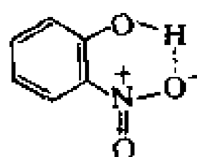
值得注意的是，在有机化学中，由于分子内的官能团通过氢键形成环状化合物，有时也称为螯合作用，但这种"螯合作用"与前面谈的螯合作用有本质区别。例如：



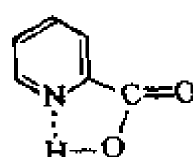
β－戊二酮



过乙酸



邻硝基苯酚



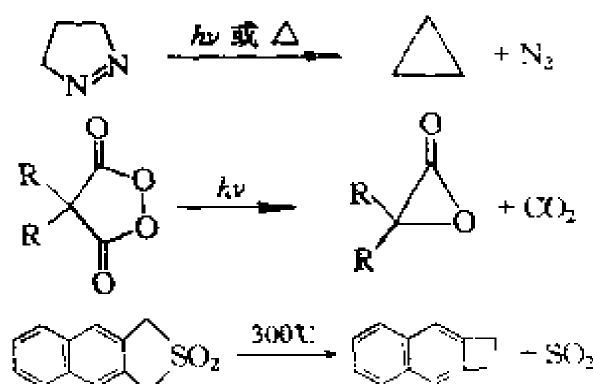
α－吡啶甲酸

(124) 挤出反应 extrusion reaction

在链状和环状化合物分子中，连接于 X 和 Z 两原子之间的一个原子或基团 Y，在反应过程中从分子内脱去，而 X 和 Z 直接成键形成产物，这种反应称为挤出反应：

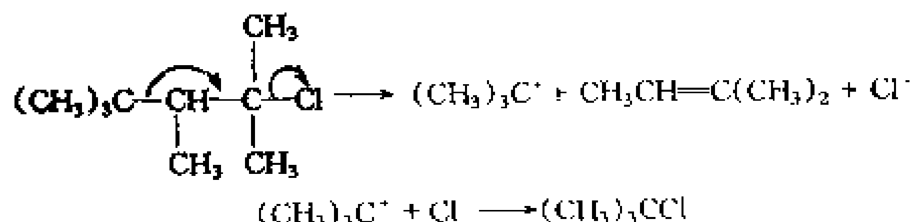


发生挤出反应的化合物，已知的是从环中脱去一个小分子形成小环化合物，脱去的小分子通常是 N_2，CO，CO_2 和 SO_2 等。例如：



(125) 碎裂反应 fragmentation reaction

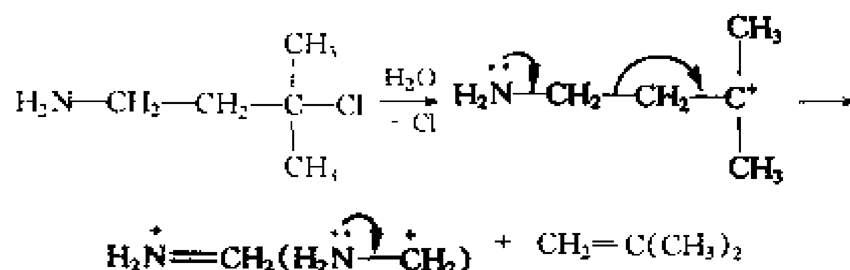
在消除反应中，当离去的基团是碳正离子时，这类反应称为 Grob 碎裂反应，简称碎裂反应。能发生这类反应的底物是 $Z-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-L$ 型的化合物，式中 Z 是正的碳离电体；L 是一般的离核体，如 X，$\overset{+}{O}H_2$，OTs，$\overset{+}{N}R_3$ 等。例如：

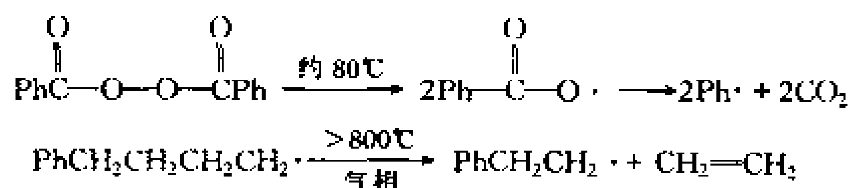


上述底物发生碎裂反应生成碳正离子和烯烃。碳正离子可进一步发生反应生成产物。

底物发生碎裂反应时，离电体碎裂由易到难次序是：叔＞仲＞伯（伯基本

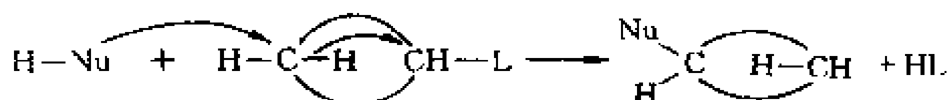
上不发生)。当作为亲电体的碳原子上连有 HO，NR_2 等基团时，因氧和氮原子上的未共用电子对可以稳定生成的碳正离子，这类化合物通常能够发生碎裂反应。例如：



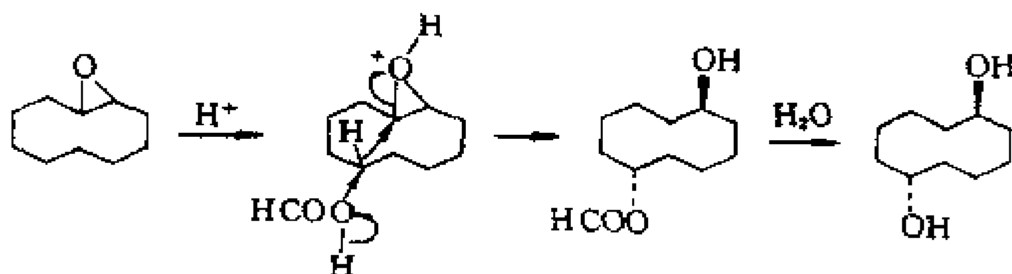

另外，许多自由基是通过碎裂反应生成的。在碎裂过程中，开始生成的自由基失去稳定的小分子化合物。例如：

(126) 跨环反应 transannular reaction

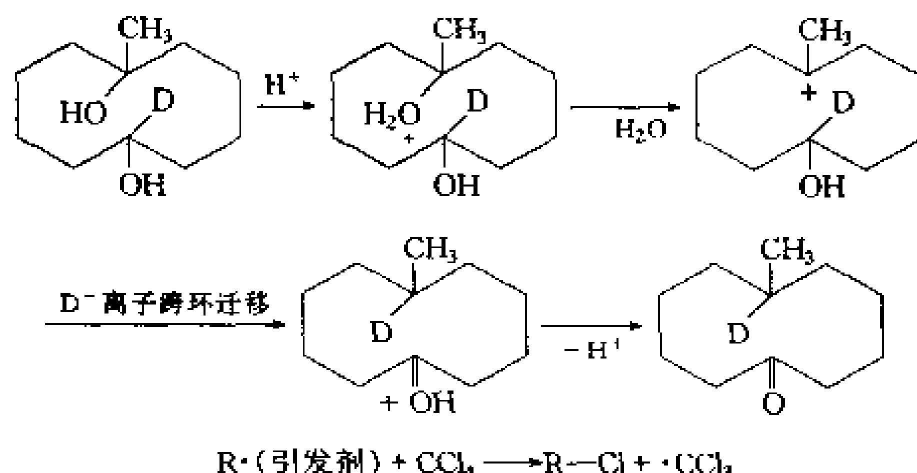
当中等大小的环状化合物(含 8～11 个原子)与试剂反应时，进攻试剂不是连接在发生反应的官能团所在的碳原子上，而是连接在与官能团相隔两个原子以上的"对面"碳原子上，这类反应统称跨环反应。其所涉及的范围不止一种反应，但比较常见的则是由于环内氢迁移引起的跨环反应，这种反应称为跨环氢迁移或跨环重排。



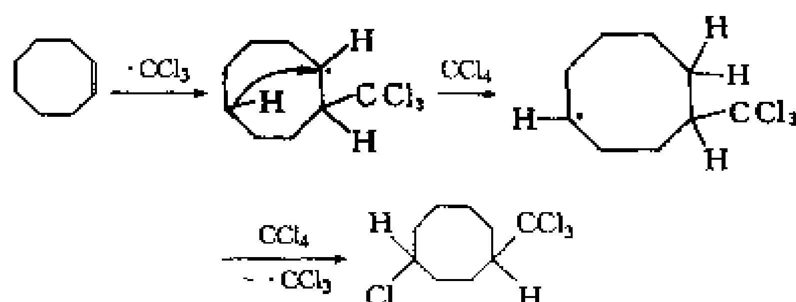
例如，环氧环癸烷与甲酸水溶液作用，生成反环癸烷－1，6－二醇的反应属于跨环重排：



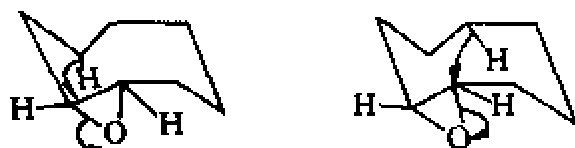
反应物和反应条件不同时，跨环重排的反应机理不同。例如，下列两个反应，第一个反应属于离子型反应，而第二个反应则是自由基反应：



R·(引发剂) + CCl_4 ⟶ R—Cl + ·CCl_3

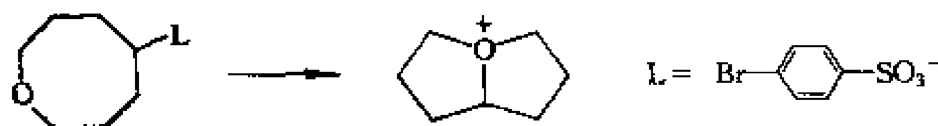


跨环氢迁移发生的根本原因取决于环的构象。例如，环氧环癸烷水合主要生成跨环产物，而其5,5,8,8－四甲基衍生物则生成正常的α－二醇而未观察到跨环产物。后者由于四个甲基的存在引起环的扭曲而使跨环的氢原子离开了反应时的合适位置。另外，跨环反应是立体专一的。例如，环氧环辛烷开环生成二醇的反应，所得跨环产物是通过第4,5碳原子上环内氢迁移产生的：

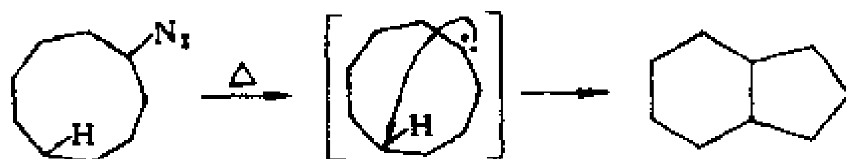


跨环产物的多少，除主要与环的大小有关外，如六元环和七元环只观察到少量跨环产物，还与试剂和溶液等有关。例如，环氧环辛烷与羧酸(RCOOH)的反应，当R为CF_3、CH_3或H时，分别得到100%，94%和84%的跨环产物。

当环的适当位置上的CH_2为氧原子所代替时，可发生氧原子的跨环参与反应：



一些跨环反应，也可通过插入反应来完成，这种反应又称为跨环插入。例如：



(127) 两可物种 ambident species

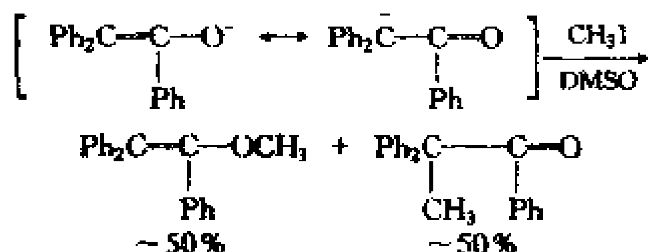
具有两个或多个可能起化学反应部位的离子或自由基，统称两可物种。例如：

负离子(亲核试剂) [$\bar{C}H_2—CH═O \longleftrightarrow CH_2═CH—O^-$]

正离子(亲电试剂) [$R_2C═CH—\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow R_2\overset{+}{C}—CH═CH_2$]

自由基

其中最常见的是两可负离子，如烯醇盐负离子，其负电荷离域在氧和碳原子上，因此在两原子上均可发生反应。例如：

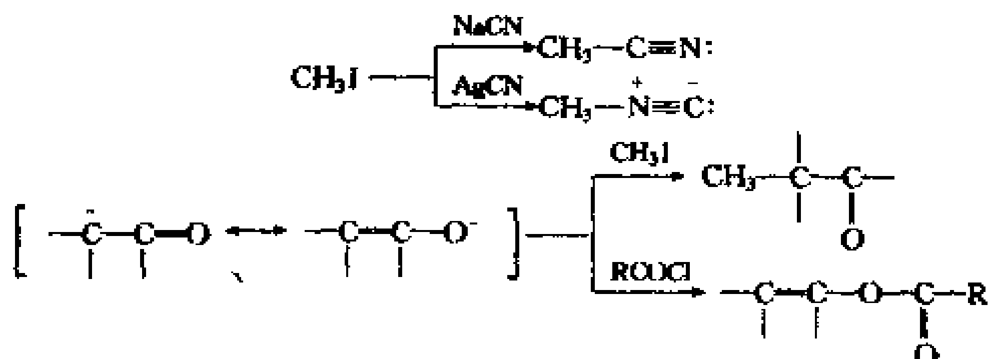


Ph₂C═C(Ph)—OCH₃ ~50% + Ph₂C(CH₃)—C(Ph)═O ~50%

(128) 两可亲核试剂 ambident nucleophile

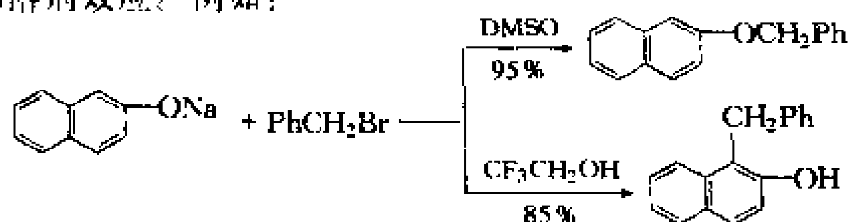
具有两个或多个可能的亲核中心的试剂，称为两可亲核试剂。最常见者有： $[:C≡N:]^-$， NO_2^-， ArO^-， $—\bar{C}—NO_2$， $—\bar{C}—C═O$，

$—C(═O)—\bar{C}H—C(═O)—$， $—C═C—NR_2$ 等。例如：



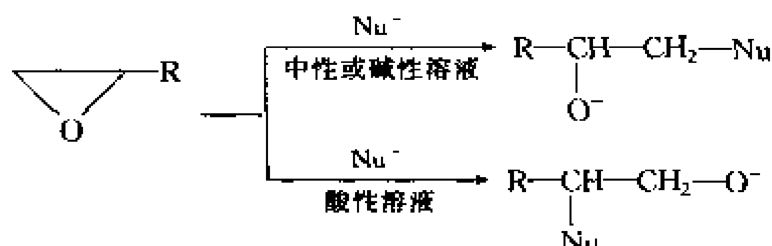
在反应中，影响两可亲核试剂进攻部位的因素很多，但主要是亲核试剂的

可极化性和溶剂效应。例如：



(129) **两可底物** ambident substrate

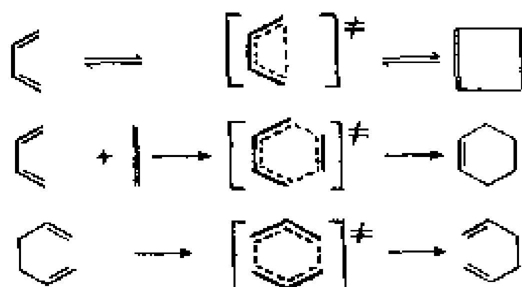
具有两个或多个遭受进攻位置的底物，称为两可底物。如环氧丙烷衍生物及其类似物(如氮丙啶、环硫化合物等)和分子内含有两个离去基团的化合物等：



此反应是通过改变溶液的酸碱性而改变开环方向的。

(130) **周环反应** pericyclic reaction

在分子内或分子间的反应过程中，旧键的断裂和新键的生成是在一个闭合环状相互作用的轨道中通过协同的电子改组完成的反应，称为周环反应或协同反应，亦称分子反应。例如：



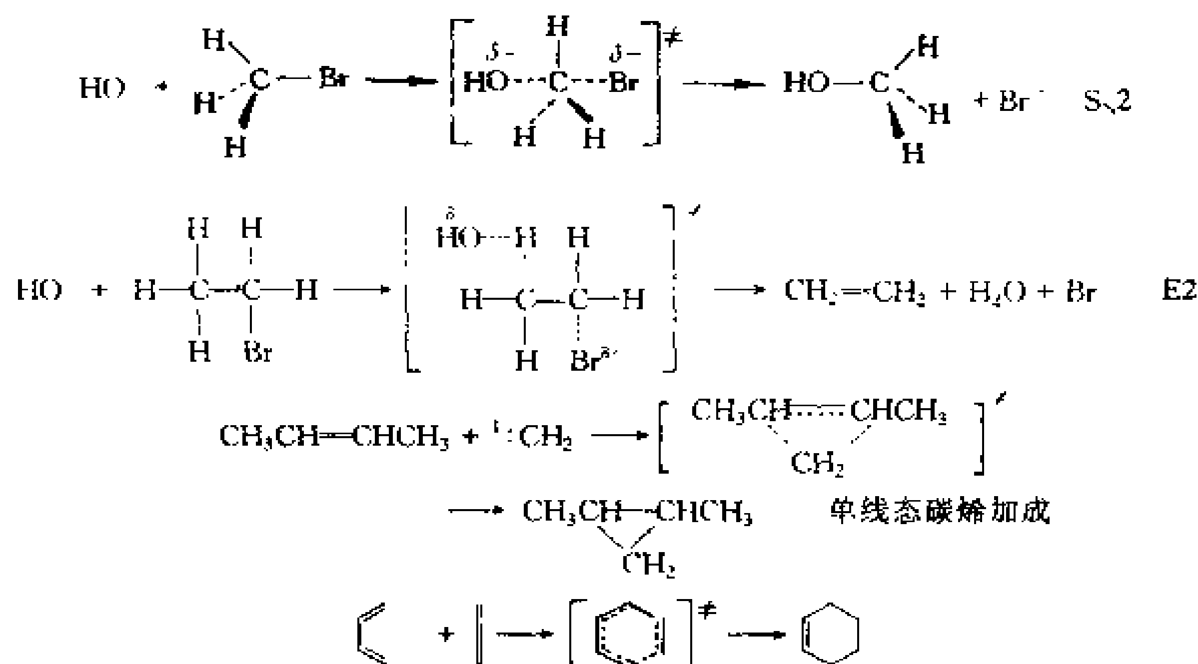
此反应遵守分子轨道对称守恒原理，不经过任何中间体，而只经过环状过渡态来完成(如上式所示)。同时反应不受酸、碱或自由基引发剂或抑制剂的影响，亦很少受溶剂极性的影响。反应在光或热的作用下进行，且是两个或两个以上共价键同时(程度可能不完全相同)断裂和生成，产物具有明显的立体化学专一性。

周环反应包括电环化反应、环加成反应、σ迁移反应和螯键反应等(分别见有关词条)。

(131) **协同反应** concerted reaction

反应物进行反应时，新键的生成和旧键的断裂同时发生，且不经过中间体

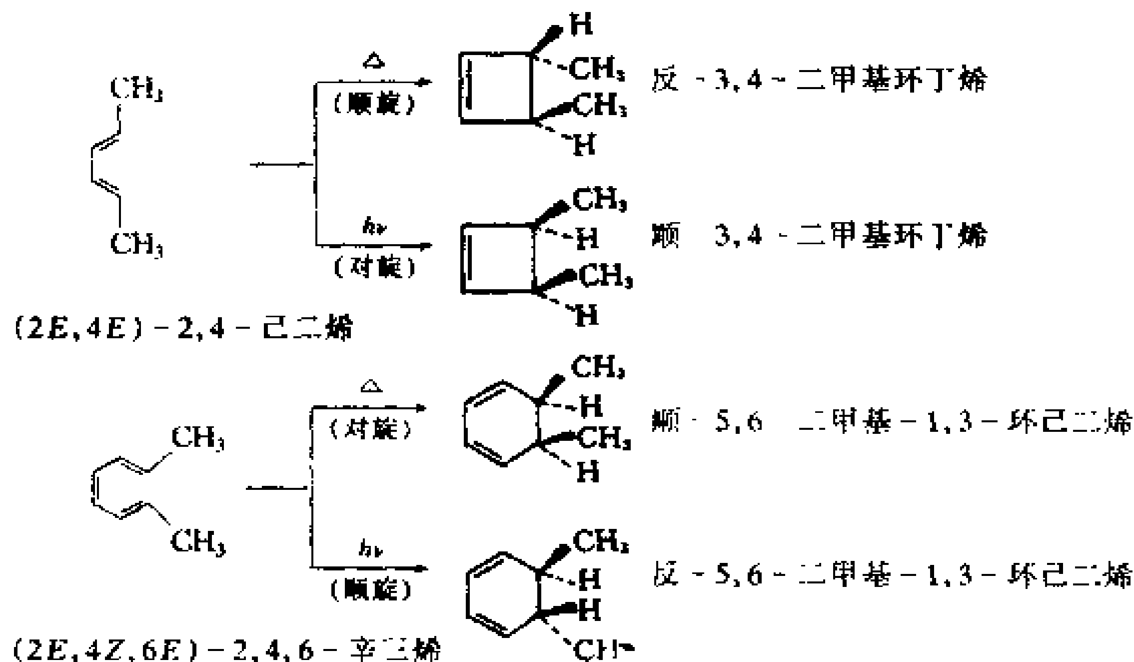
而一步完成的反应，称为协同反应。例如：



在一些有机化学书籍和文献中，虽然将这些反应均称为协同反应，并在讨论一些反应时使用此术语，但目前多数情况下，协同反应是指周环反应而言。后者遵循分子轨道对称守恒原理而不同于其它反应，故有必要将周环反应与其它反应分开，以免混淆。

(132) 电环化反应 electrocyclic reaction

链状共轭 π 电子体系的两端碳原子之间形成单键而关环的反应及其逆反应，称为电环化反应。例如：

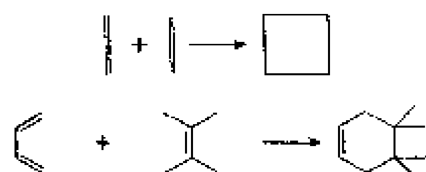


电环化反应是分子内的周环反应。电环化反应在热或光作用下进行，产物具有立体专一性。根据参加反应的分子的 π 电子数可分为 $4n\pi$（n 为正整数）电子体系——至少有4个 π 电子参加反应（$n=1$）和 $(4n+2)\pi$ 电子体系——至少有6个 π 电子参加反应（$n=1$）。这两种不同体系的反应（规律）是不同的。例如，2,4－己二烯有4个 π 电子参加反应，是 $4n\pi$（$n=1$）电子体系，2,4,6－辛三烯有6个 π 电子参加反应，是 $(4n+2)\pi$（$n=1$）电子体系，它们是不同的。$(2E,4E)$－2,4－己二烯加热以顺旋方式进行生成反－3,4－二甲基环丁烯，而 $(2E,4Z,6E)$－2,4,6－辛三烯加热则以对旋方式进行生成顺－5,6－二甲基－1,3－环己二烯。根据分子轨道对称守恒原理，按参加反应的 π 电子数（对于 Hückel 过渡态来说）总结出的电环化反应的选择规则是：$4n\pi$ 电子体系，加热以顺旋方式进行，光照以对旋方式进行；$(4n+2)\pi$ 电子体系则是，加热以对旋方式进行，光照以顺旋方式进行。在电环化反应中，π 体系两端的基团在环化过程中以相同的方向旋转，这种方式称为顺旋。相反，π 体系两端的基团在环化过程中以相反的方向旋转，称为对旋。

根据微观可逆性原理，电环化反应的逆反应（即开环反应）与电环化反应有类似的情况。如反－3,4－二甲基环丁烯在加热下也发生顺旋而开环生成 $(2E,4E)$－2,4－己二烯。电环化反应和开环反应具有相同的反应机理。

（133）环加成反应 cycloaddition reaction

两个或两个以上 π 体系相互作用，两个 π 体系末端通过单键连接成环状分子的反应，称为环加成反应。例如：



环加成反应是周环反应的一种，环加成反应的机理通常是（但不永远是）协同的，因此具有很高的立体专一性。根据底物参加反应的 π 电子数，环加成反应主要分为：[2+2]环加成——每个烯烃分子各有两个 π 电子参加反应；[4+2]环加成——一个烯烃分子有四个 π 电子，另一个烯烃分子有两个 π 电子参加反应。

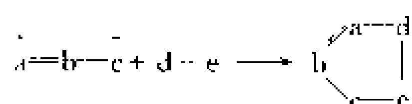
环加成反应在热和光作用下进行，根据分子轨道对称守恒原理，按参加反应的两个分子的总 π 电子数（对于 Hückel 过渡态来说）总结出的环加成反应的选择规则是：两个分子参加反应的 π 电子数为 $4n$（n 为正整数）时，热化学反应主要按同面－异面或异面－同面方式进行；光化学反应主要按同面－同面或异面－异面方式进行。两个反应分子的 π 电子数为 $4n+2$ 时：热化学反

应主要按同面－同面或异面－异面方式进行；光化学反应主要按同面－异面或异面－同面方式进行。

在周环反应中，两个分子以顺式方式面对面相互接近进行反应，称为同面，用符号 s 表示；若两个分子以直角的方式相互接近进行反应，则称为异面，用符号 a 表示。

(134) 1,3－偶极环加成反应 1,3－dipolar cycloaddition reaction

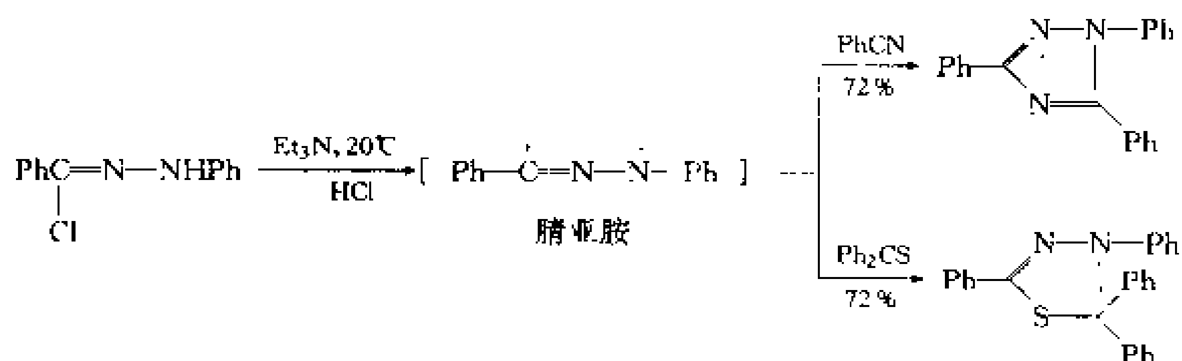
一个 1,3－偶极分子与一个不饱和化合物(亲偶极体)加成，生成五元环状化合物的反应，称为 1,3－偶极环加成反应，简称 1,3－偶极加成。其通式为：



若按参加反应的原子数分类，此反应亦称[3＋2]环加成，按参加反应的 π 电子数分类则属于[4＋2]环加成。

1,3－偶极分子是分子内在 1 和 3 原子上带有相反电荷且具有离子结构的一类物种，如重氮烷($>\!C-N{=}\overset{+}{N}$)、叠氮化合物($-\overset{-}{N}-N{=}\overset{+}{N}$)、腈氧化合物($-\overset{+}{C}{=}N-\overset{-}{O}$)、腈亚胺($-\overset{+}{C}{=}N-\overset{-}{N}-$)、臭氧($\overset{+}{O}-O-\overset{-}{O}$)等。这类物种多数不稳定，需在反应过程中产生。亲偶极体是一类含有 C═C，C≡C，C═N，C≡N，C═O，C═S 与 N═N 等重键的化合物。

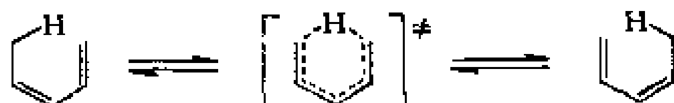
此反应与 Diels－Alder 反应相似，是立体专一的顺式加成。此反应常被用来合成杂环化合物。例如：



1,3－偶极环加成反应属于周环反应，遵循分子轨道对称守恒原理。

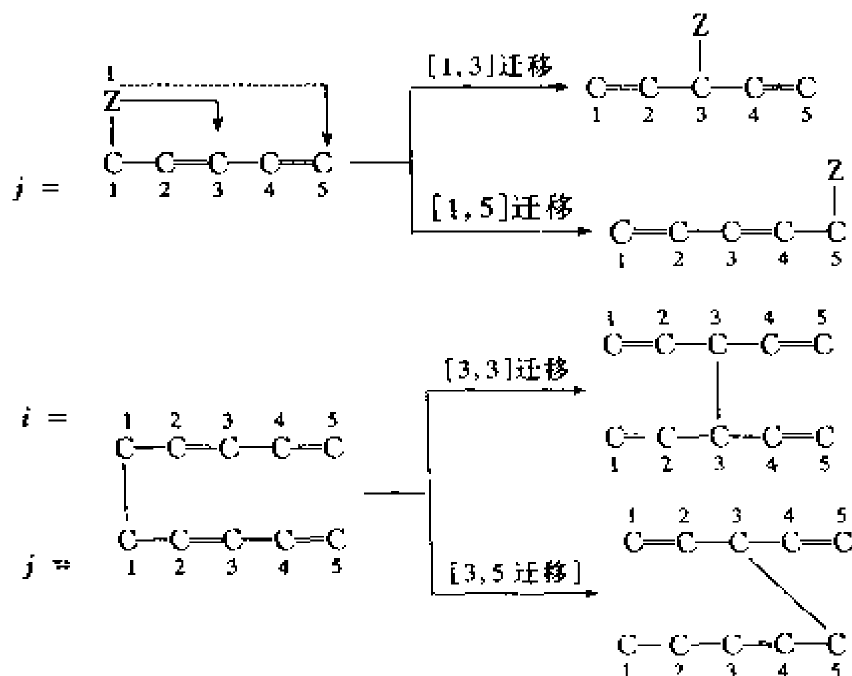
(135) σ 迁移反应 sigmatropic reaction

烯丙位上的 σ 键，沿着 π 体系(烯或共轭多烯)经环状过渡态迁移到另一个位置上的反应，称为 σ 迁移反应或 σ 迁移重排。

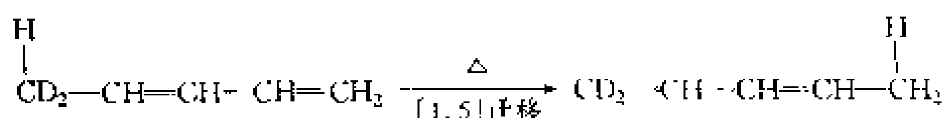


1,3-戊二烯

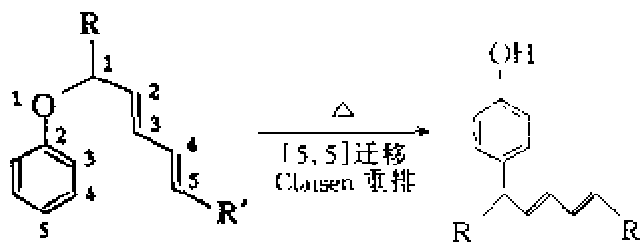
在此反应中,σ键迁移的同时伴随着π键转移,底物和产物具有相同数目的单键和双键。这类反应的分类,是按照迁移的σ键迁移后所连接的原子的位置而分为[1,j]迁移和[i,j]迁移(i,j 代表两个数字)。



例如:







进行σ迁移时,迁移的原子或基团迁移到新的位置上有两种不同的立体

化学途径。一种是同面迁移，即迁移的原子或基团在 π 体系的同一侧形成新键；另一种是异面迁移，即迁移的原子或基团在 π 体系的另一侧形成新键：



σ 迁移按照哪种途径进行，取决于 π 体系轨道的对称性，它遵循分子轨道对称守恒原理。$[1,j]\sigma$ 迁移反应的选择规则如下：

[1,j]	电子数*	热反应	光反应
[1,3]	$4n$	a(异面)	s(同面)
[1,5]	$4n+2$	s	a
[1,j]	$4n$	a	s
[1,j]	$4n+2$	s	a

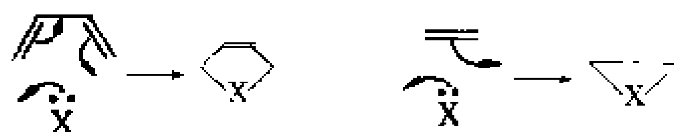
* 指参加反应的总电子数。

$[i,j]\sigma$ 迁移反应的选择规则如下：

[i,j]	电子数	热反应	光反应
[3,3]	$4n+2$	s-s	s-a
		a-a	a-s
[3,5]	$4n$	s-a	s-s
		a-s	a-a
[5,5]	$4n+2$	s-s	s-a
		a-a	a-s

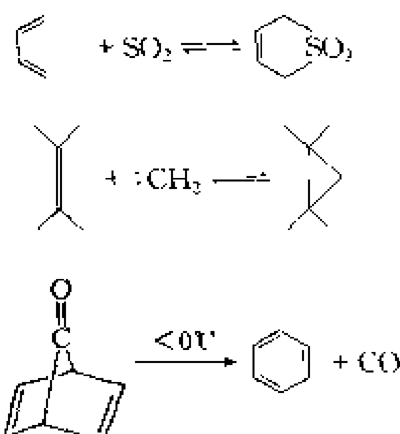
(136) 螯键反应 cheletropic reaction

在一个原子上具有一个全充满轨道和一个空轨道的物种（如二氧化硫和某些单线态碳烯等），与 π 体系进行的环加成反应及其逆反应，称为螯键（螯变）反应。其逆反应亦称挤出反应（见挤出反应词条）。



螯键反应的一个组分通常是二氧化硫、一氧化碳、某些单线态碳烯（如亚甲基、二卤碳烯、烷氧羰基碳烯、二芳基碳烯、芳基卤代碳烯等）、原子碳（:C:）

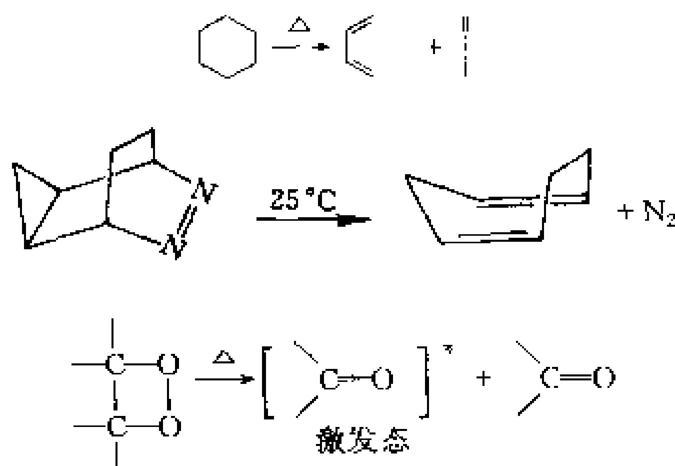
和某些单线态氮烯(如氰基氮烯、氰基氮烯、烷氧羰基氮烯等)。例如:



螯键反应与其逆反应——挤出反应相比发生的范围较窄,尤其是六个 π 电子体系,由于两个新 σ 键在一个组分的同一原子上形成,范围更有限。而挤出反应由于生成很稳定的小的无机分子而发生的范围较广。在四个 π 电子体系中,碳烯和氮烯与烯烃的加成,分别生成环丙烷和氮丙啶衍生物,在有机合成中有重要用处。

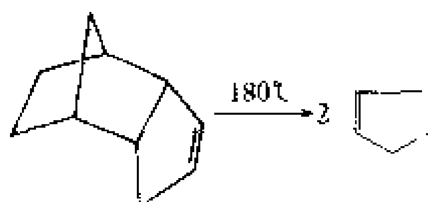
(137) 裂环(作用) cycloreversion

环加成反应的微观逆转称为裂环(作用)。例如:

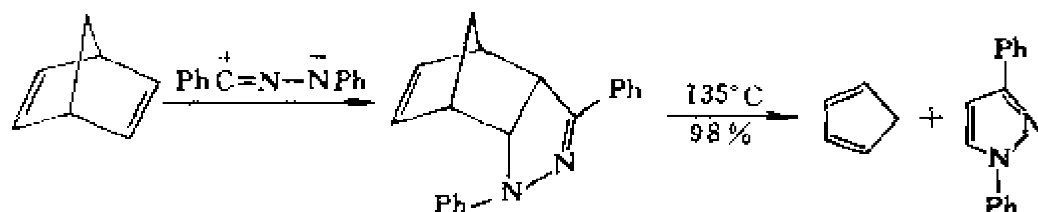


它与环加成遵循相同的对称选择规则。

与环加成反应相同,在裂环作用中,也包括[2+2]环加成、[4+2]环加成和 1,3-偶极环加成的逆过程,其中以逆 Diels-Alder 反应([4+2]环加成)最重要,它具有重要的合成用途。例如,二聚环戊二烯(由环戊二烯经 Diels-Alder反应而得)经加热裂环转变为环戊二烯,这是实验室小量制备环戊二烯的简便方法。

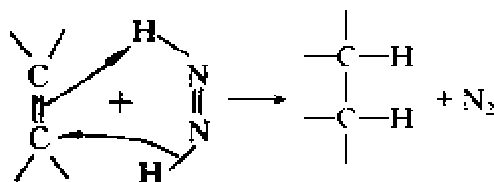


又如逆 Diels－Alder 反应与其它环加成反应一起使用，还可制得一些特殊的化合物。

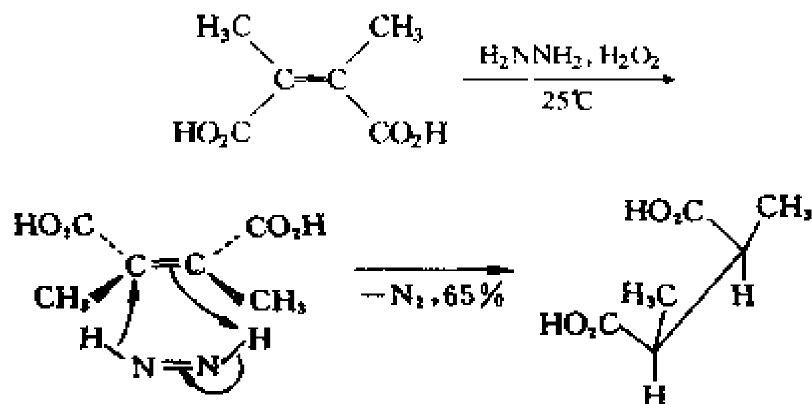


(138) 协同加成 concerted addition

两个原子或基团通过顺式经环状过渡态一步加到π键上，称为协同加成。除周环反应中的环加成反应属于协同加成外(见环加成反应词条)，烯烃用二酰亚胺(diimide)的还原也是协同加成：



二酰亚胺是一个不稳定的还原剂，它是由肼等经氧化制备，生成后立即与烯烃反应。二酰亚胺(肼等与某一种氧化剂的混合物)已被用于还原碳碳双键。例如：



(139) 光化学反应 photochemical reaction

只有在光的作用下才能进行的化学反应，即反应物分子吸收光能以后引

起的化学变化，称为光化学反应，亦称光反应(photoreaction)。例如，二苯甲酮和异丙醇都很稳定，它们接触时不发生反应，但在光作用下，两者可以进行化学反应：

$$\underset{\|}{\overset{}{PhCPh}}\atop{O} + \underset{|}{CH_3CHCH_3}\atop{OH} \xrightarrow{\text{紫外光}} Ph_2C(OH)—C(OH)Ph_2 + CH_3C(=O)CH_3$$

能激发光化学反应的光是可见光和紫外光(波长在350nm以下)。

一般的化学反应是由于吸收热能后进行的，故称热化学反应，简称热反应或黑暗反应。它是由热诱发的化学反应。光化学反应和热化学反应的根本区别在于：热化学反应是分子基态时的反应，而光化学反应则是分子处于激发态时的反应。由于分子的基态和激发态电子排布不同，导致反应、反应机理和产物不同。与热化学反应相比，光化学反应具有两个明显的特点。①反应物分子对光能的吸收具有选择性(在热化学反应里，反应物分子的活化无选择性)，即一定波长的光只能激发特定结构的分子。例如，虽然反-1,2-二苯乙烯的热稳定性比其顺式体大，但在313nm波长光的照射下，只有反式体吸收光转变成顺式体，故在此顺反异构体的平衡混合物中，以顺式异构体为主。加热则平衡有利于稳定的反式异构体。

$$\text{反式 } (H,Ph)C=C(Ph,H) \underset{}{\overset{h\nu,\ 313nm}{\rightleftharpoons}} \text{顺式 } (Ph,H)C=C(Ph,H)$$

7%　　　　93%

②光化学反应中分子吸收光所获得的能量远远超过热化学反应所得到的能量。例如，苯在汞灯的紫外光(254 nm)照射下，吸收的能量为472.79 kJ·mol^{-1}，相当于60 000°C下的热能，因此苯吸收这样巨大的能量后可发生不寻常的重排：

$$\text{苯} \xrightarrow{h\nu,\ 254nm} \text{(苯伐烯)} + \text{(富烯)}$$

由此可以看出，热化学难以进行的反应，可以通过光化学反应完成。

光化学反应与生命现象及人们的生活有密切关系。如植物的光合作用、视觉和光色互变、摄影、显像和染料褪色等。

(140) 光子 photon

使电子由一个能级跃迁到较高能级所必须的光能量，称为光子，也称光量

子或量子。当光子的能量恰好将此分子由其现处状态转变成较高状态时，此分子才能吸收光子。1mol 光子 $=6.023\times10^{23}$ 个电子，或一个 Einstein（爱因斯坦）。

(141) 量子收率 quantum yield

反应物分子每吸收一个光子所生成的产物的分子数，称为量子收率或量子产率。通常用 Φ 表示。

$$\Phi=\frac{\text{生成产物分子的数目}}{\text{吸收光子的数目}}$$

若 $\Phi=1$，意味着每一个激发态的分子都变成了产物。若 $\Phi=0.01$，表示仅有百分之一的激发态分子发生了化学反应。量子收率的大小取决于反应物的结构和反应条件，一般从 0 到 1，但对于链反应等可以大于 1。如烷烃的光卤化反应的量子收率为 $\sim10^{6}$。量子收率是光化学重要的基本量之一。

(142) 光敏剂和光敏作用 photosensitizer and photosensitization

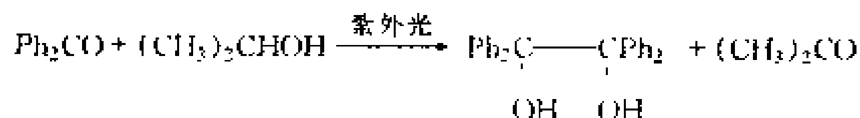
顺－1,3－戊二烯的顺反异构化反应，单独用光照射不能有效地发生，若与二苯甲酮混合后再用 366nm 波长光照射，则顺利进行。



在此反应中，二苯甲酮首先吸收 366nm 波长光形成激发态，然后将激发能量转移给顺－1,3－戊二烯而使之活化，最后发生异构化反应。二苯甲酮是光敏剂。像二苯甲酮这种分子吸收光能形成激发态（单线态或三线态）后，将激发能量转移给另一个基态分子（如顺－1,3－戊二烯），从而使另一个基态分子激发而自身又衰退为基态，这种分子称为光敏剂。激发态能量转移的过程称为光敏作用。光敏剂必须满足以下三个条件：①反应时自身首先吸收光能而激发；②在反应体系中要有足够浓度，且吸收光子比反应物更多更有效；③必须能把自身的激发能量转移给反应物。光敏剂通常在三线态传递其能量。常用的光敏剂有苯丙酮、苯乙酮、二苯甲酮、芴、苯并[9,10]菲、菲、4,4′－二(二甲氨基)二苯甲酮、联苯酰、芴酮和蒽等。

(143) 猝灭剂 quencher

二苯甲酮在光作用下可以发生如下还原反应：



若在反应中加入萘，则上述反应停止进行。因为萘的三线态能量比二苯甲酮的三线态低得多，因此二苯甲酮激发态的能量很容易转移给萘，自身衰退为基态，使光化学反应停止。像萘这样的物质称为猝灭剂。

在光化学反应中，一种物质本身能吸收照射的光或作为能量转移的接受体使能量转移的给予体由激发态衰退为基态，从而使光化学反应不能进行，这种物质称为猝灭剂。

（十）有机合成

（1）有机合成 organic synthesis

有机合成一般是指通过一系列有机反应，将一些易得的、廉价的原料（单质、简单的无机物和有机物）制备成新的、结构较为复杂的、更有价值的有机化合物的过程。当然，由较复杂的有机物降解为结构简单的有机物的过程也属此列。

有机合成是人类改造世界的重要工具之一，它不仅能合成自然界已有的、甚至非常复杂的有机化合物，而且可以制造出自然界尚不存在的、具有各种特殊性能的有机化合物。现今人类衣、食、住、行无一可以离开有机合成，如塑料、橡胶、纤维、染料、药物、燃料、香料等等大多为有机合成的成果。甚至人类生命现象的本身，生物活性物质的制备和分子生物学的研究都离不开有机合成。

有机合成是有机化学的重要组成部分，是有机反应的综合和应用，但也有其自身的原则、规律和方法。

（2）有机合成路线设计的一般原则 general principle of organic synthesis design

一个有机化合物的合成，常常存在多种合成路线。对于合成路线的选择，一般有三个原则：①原料易得，反应操作简便；②合成反应的产率高，副反应少；③合成步骤要尽可能少。合成反应的总产率决定于各步反应产率的乘积，反应步骤增多则总产率明显降低。一般情况下，超过五步的反应总产率已相当低，在工业生产上，实际应用价值已不大，除非是有特殊的需要。

（3）有机合成路线设计的基本方法 fundamental method of organic synthesis design

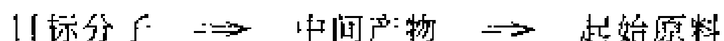
有机合成路线设计的基本方法是逆合成法。通过逐步切断，回推出合成子，选定适合的起始原料和试剂以及合理的合成路线。

设计合成路线的基本内容有三：①碳骨架的建立；②官能团的引入和转化；③立体化学的选择和控制。其中碳骨架的建立是核心，官能团的引入和转化是关键，两者一般是相辅相成的。

(4) 逆合成法 retrosynthesis

逆合成法也叫定向合成法或逆推法，是指在设计合成路线时，由预期合成的产物——目标分子出发，一步一步地回推出需要使用的起始原料，来设计合理的合成路线的方法。这个方法与合成过程方向相反，故称逆合成法。

通过逆推法，可以将复杂的目标分子的结构逐步回推简化，最后选出合适的原料。只要每步回推合理，就可以得出合理的合成路线。逆推法通常表示为：



通过逆推法，一个目标分子可以得到不只一条合理的合成路线，但不一定都是生产上适用的路线，只有经过综合评价和生产实践的检验，才能确定其在生产上的使用价值。

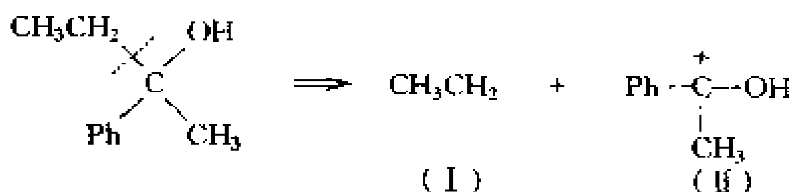
(5) 目标分子 target molecule

有机合成的目的是从方便易得的起始原料出发，设计一个产率尽可能高的所需化合物分子的程序，同时副反应要少，且便于分离提纯。这样打算或准备要合成的化合物分子称为目标分子。

简单的目标分子可以从原料开始，逐步转变而合成，为顺推法。比较复杂的目标分子则常常必须用逆推法，由目标分子逐步回推而选择适合的起始原料和合理的合成路线。因为已知的仅仅是所要合成的目标分子，不从目标分子及其结构出发逐步回推则将无从着手合成。

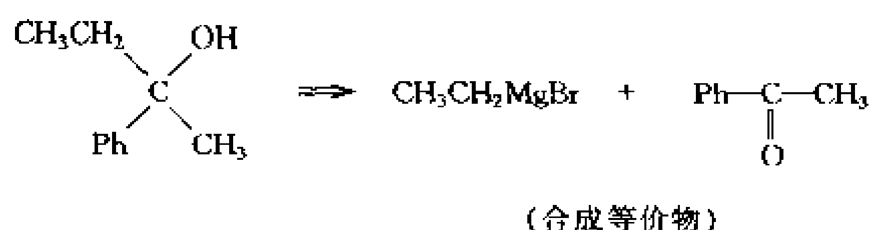
(6) 合成子 synthon

在有机合成路线设计采用逆合成法过程中，要通过逐步切断，使目标分子分解为简单的、并非实际存在的、概念性的结构单元，这些结构单元称为合成子。它与反应物和试剂不同，它不是稳定的化学实体，而通常是不稳定的离子或自由基碎片。但它们一般都有与其相应的、带有各种官能团的、能在合成过程中发生反应的反应物和试剂。这些相应的反应物和试剂称为合成等价物，也叫合成前体。由合成等价物经过一系列化学反应，最后得到目标分子，从而实现有机合成的目的。所以，合成子的概念是很重要的。逆合成法通常也叫合成子法。例如：



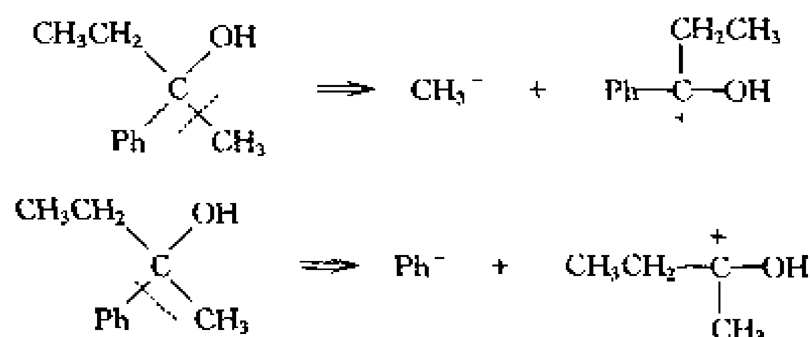
(Ⅰ)和(Ⅱ)为合成子。(Ⅰ)在合成中形式上作为碳负离子使用，称为电子供给体合成子，表示为 d－合成子(doner)。而形式上作为碳正离子使用的(Ⅱ)

则为电子接受体合成子，表示为 a－合成子(accepter)。合成等价物则为：

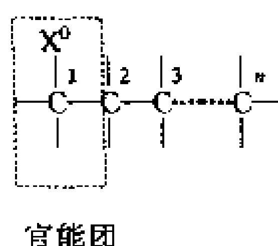


（合成等价物）

合成子的选择也存在多种不同的途径，如上述化合物的合成子也可以是：

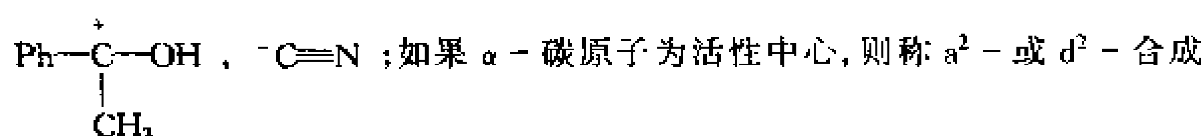


根据活性中心与官能团的相对位置不同，可以对合成子标号分类。例如：



官能团

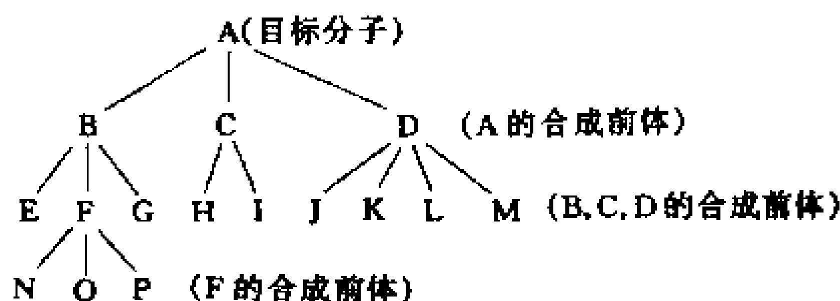
如果官能团的碳原子为活性中心，则称 a^1－合成子或 d^1－合成子，如



，$^-C≡N$；如果 α－碳原子为活性中心，则称 a^2－或 d^2－合成子，如 $CH_3—C(=O)—CH_2^+$，$^-CH_2CHO$；反应中心在官能团的杂原子上则称 a^0－或 d^0－合成子，如 $^+P(CH_3)_3$，$^-SCH_2CH_3$。

(7) 合成树 synthetic tree

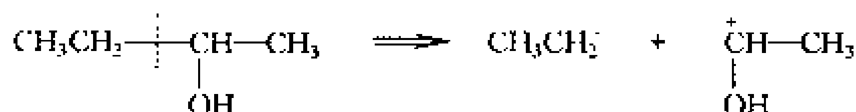
在逆合成过程中，对一定的目标分子将推出不只一种与合成子相对应的合成等价物，也称为合成前体。如果是比较简单的合成，则合成前体也就是合成起始原料和试剂。如为比较复杂的合成，则必须继续前推，又可以推出合成前体的前体，直至续推而得出起始原料。这样就构成一棵由各级合成前体为枝条的臃肿的树，称为合成树。示意如下：



由此可见合成的路线是有多种选择的。

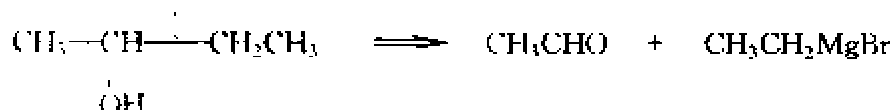
(8) 逆向切断 antithetical disconnection

把目标分子结构中的化学键人为地切断，剖析成不同的合成子，推出可能的原料和试剂的过程称为逆向切断。一般在切断的位置上用一条虚线表示。例如：



逆向切断是简化目标分子，找出合适合成子的必要手段。掌握切断技巧对于设计合成路线是很重要的。逆向切断的技巧是多种多样的，一般简单的可以归纳如下：

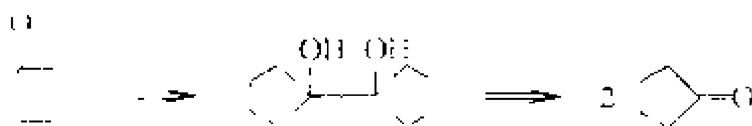
①先从目标分子的活性部位切断。例如：



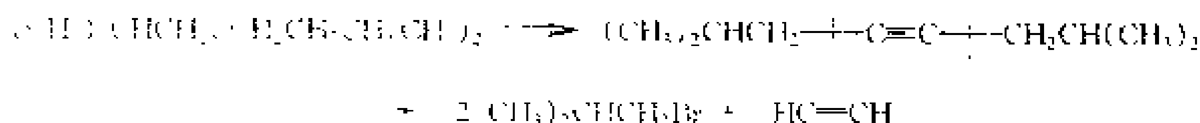
②有碳-杂键的先切断。例如：



③可以逆推到一定阶段，方便时再切断。例如：

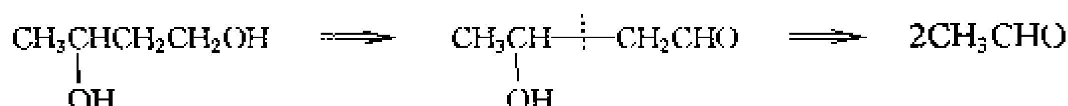


④尽可能利用分子中的对称性。例如：



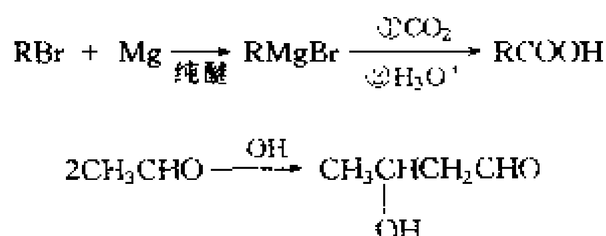
(9) 碳架的建立 construction of carbon skeleton

有机合成路线设计的核心是新的碳架的建立。有机化合物是碳的化合物，其骨架是碳架。官能团虽然决定着化合物的性质，很重要，但它毕竟是附着在碳架上的。如果不优先考虑碳架的形成，那么连接于其上面的官能团也就没有归宿了。当然碳架中，碳碳键的形成也不能脱离官能团的作用和影响，必须有碳碳成键反应所需要的官能团存在时才有可能。它们之间是相辅相成的。例如：

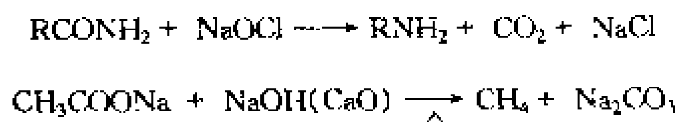


新碳架的建立通常可以归纳为以下几种方法：

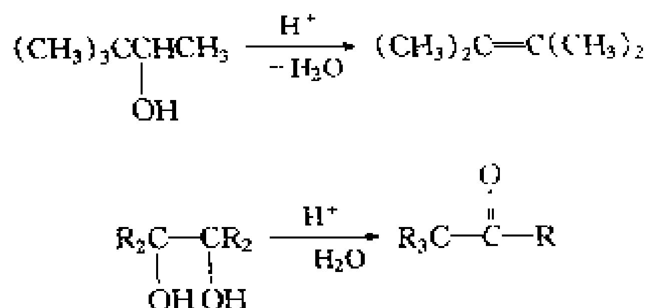
①碳链增长，例如：



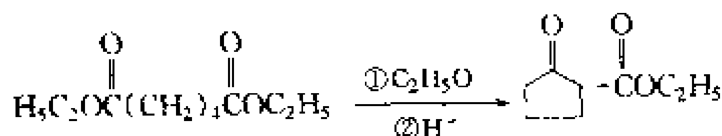
②碳链缩短，例如：



③碳链重排，例如：



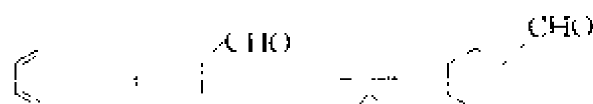
④碳链成环，例如：



(10) **官能团的引入** introduction of functional group

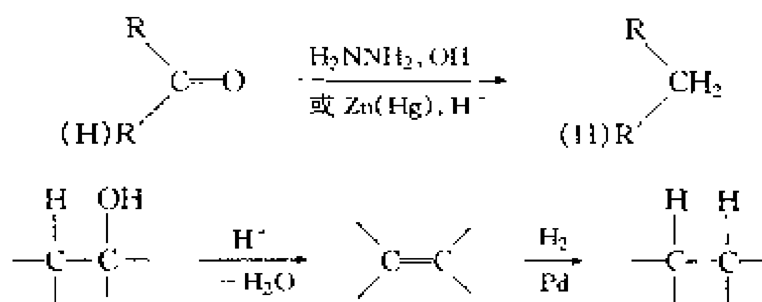
在有机合成中，除了满足目标分子碳架的结构要求外，还必须将所需要的官能团引入到碳架的适当部位。

通常情况下，官能团的引入和碳架的建立是同时进行的。既不是一定要先建立起固定的碳架，再引入官能团，也不是从某种固定的官能团的衍生物出发来硬凑碳架，而是相辅相成的。一个指定碳架的建立，常常必须通过官能团或官能团影响下的反应才能实现。例如：



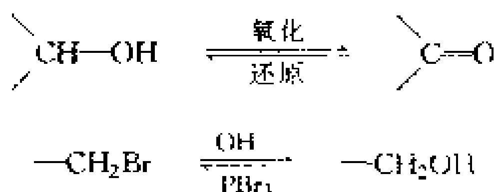
(11) **官能团的除去** removal of functional group

合成目标分子不仅要考虑适当官能团的引入，有时还必须考虑官能团的除去，才能达到目标分子的结构要求。例如：



(12) **官能团的相互转化** interconversion of functional group

在不改变碳架结构和官能团位置的情况下，实现各类官能团之间的相互转化，在有机合成中常常是必要的，其方法有多种，例如：

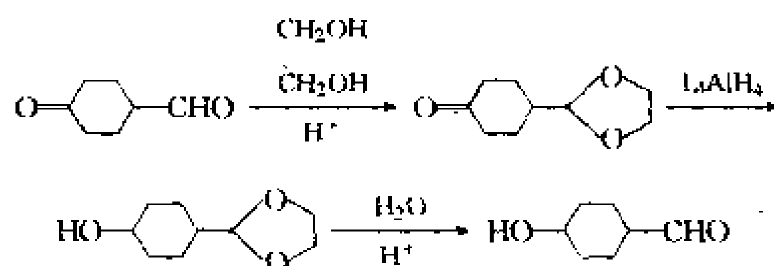


(13) **官能团的保护** protection of functional group

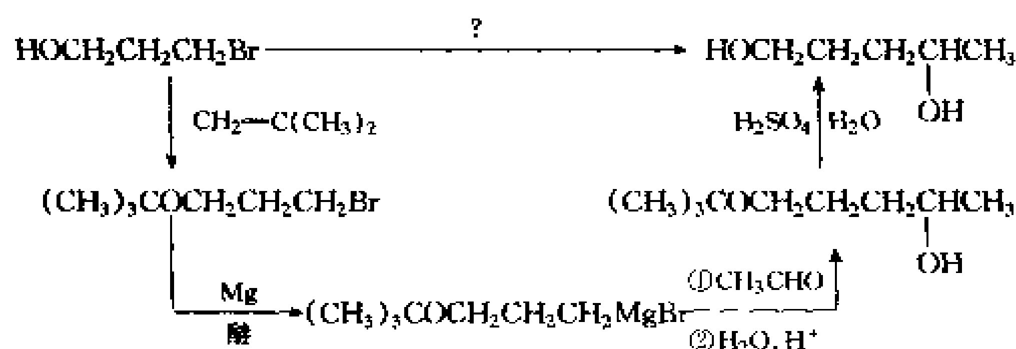
在有机合成过程中，原料和中间产物的分子中常常不只含有一个官能团。为了使其中一个官能团转变成另一官能团时，其它官能团保持不变，必须采取一定的手段。其中，一种方法是采用高选择性的试剂，另一种方法则是先将不希望发生反应的官能团保护起来，待反应完成后，再复原。这后一种方法称为官能团的保护。这样的基团叫保护基。

保护基的选择是多种多样的。一个合适的保护基应该是容易生成，而又

容易复原，在后续的反应中稳定，复原时不会影响其它官能团。例如醛基是比较活泼的，在化合物分子中既有醛基又有酮基时，如果希望还原酮基而保留醛基，则需要先把醛基转变为缩醛保护起来，待反应后再复原。

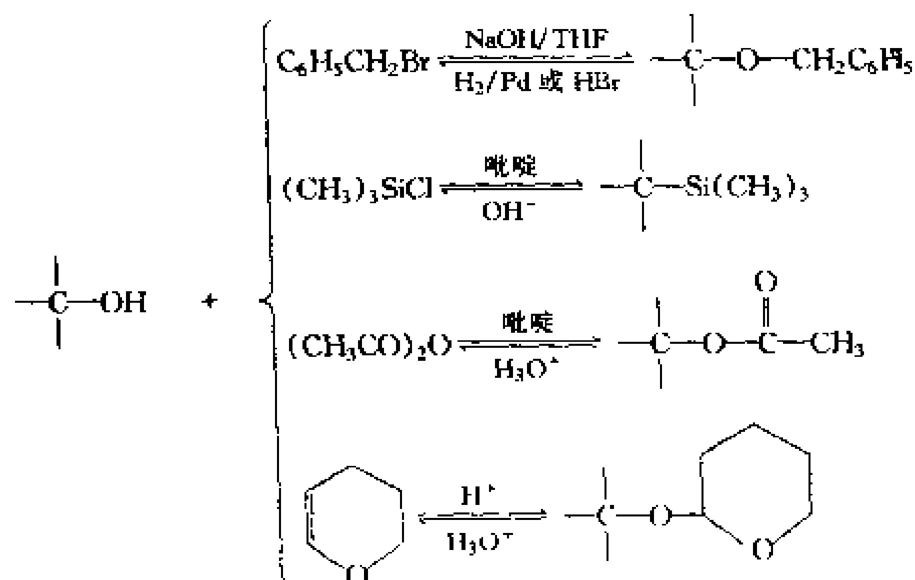


再如化合物分子中有溴又有羟基，不能直接与 Grignard 试剂进行反应，需要先用醚化的办法保护羟基，再进行一系列反应，最后再把羟基复原。



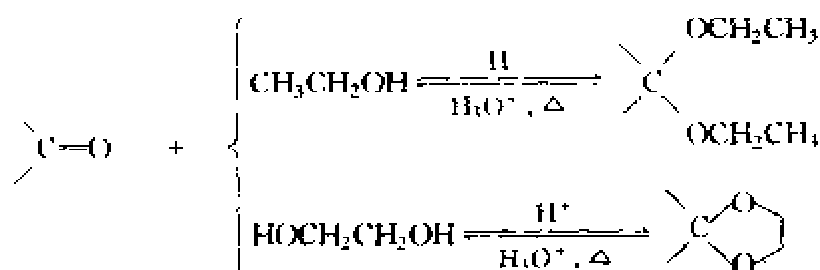
(14) 羟基的保护 protection of hydroxyl group

羟基的保护通常采用醚化、酯化和缩醛缩酮化法：



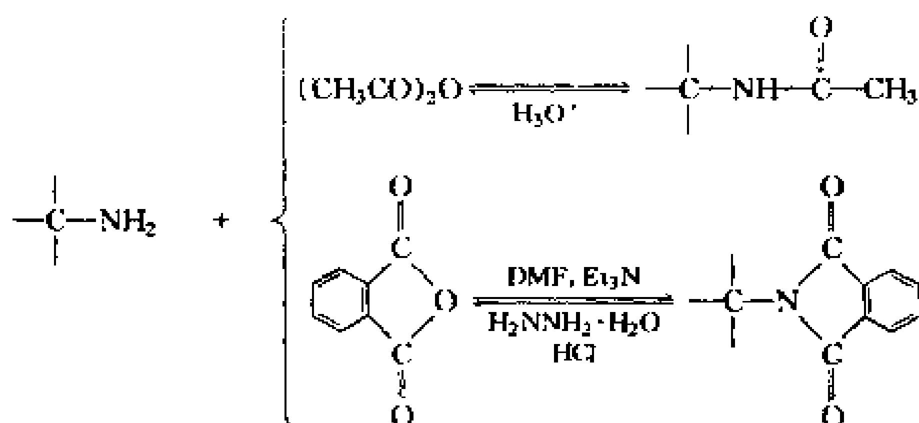
(15) 羰基的保护 protection of carbonyl group

羰基的保护主要是利用生成缩醛或缩酮：

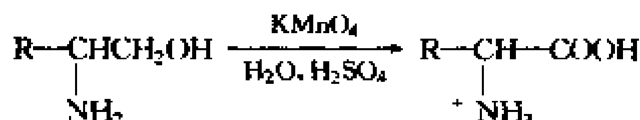


(16) 氨基的保护 protection of amino group

氨基容易氧化，常通过酰基化保护：

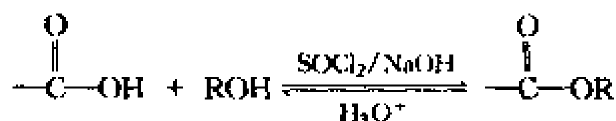


通过质子化也可以保护氨基：



(17) 羧基的保护 protection of carboxyl group

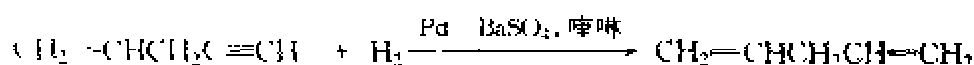
羧基的保护一般利用转变为酯：



(18) 选择性反应 selective reaction

在有机合成过程中，对一个多官能团的反应物，要使其中某些官能团发生转化，同时使另一些官能团保持不变，一种办法是利用保护基，另一种办法就是利用不同官能团对不同试剂、不同条件反应的选择性，通称为选择性反应。

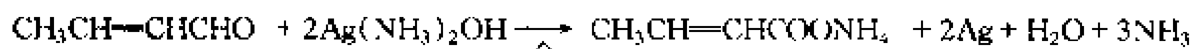
利用碳碳双键和碳碳叁键对加氢反应的活性不同，选择适当的催化剂可以使叁键还原为双键，而双键不受影响。例如：



又如不饱和醛，若催化加氢则还原为饱和醇，如用 $NaBH_4$，$LiAlH_4$ 等还原则只有醛基被还原，而碳碳双键则保持不变。例如：

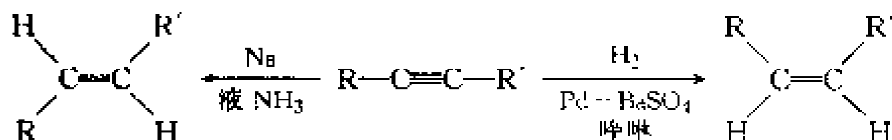


利用 Tollens 或 Fehling 试剂作选择性氧化剂也可以不氧化碳碳双键或碳碳叁键。例如：

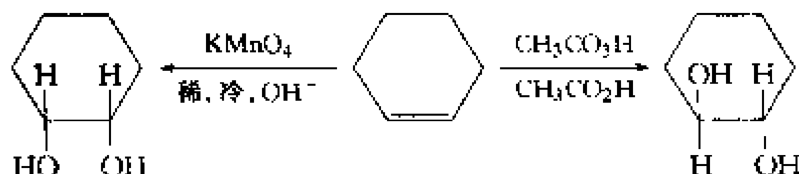


(19) 立体化学的控制 control of stereochemistry

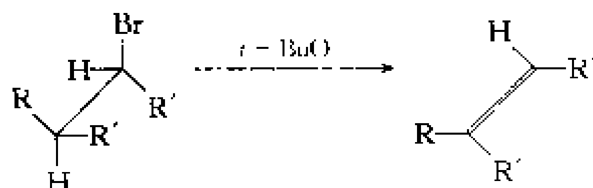
当合成反应生成的产物可能不只一种构型时，为了获得目标分子要求的构型，可以通过立体化学的选择性加以控制。例如，碳碳叁键的部分还原，不同的试剂可以控制上要得到顺式或反式产物：



又如，环己烯氧化为邻二醇，因氧化剂不同可以控制生成不同构型的产物：



再如，下列 E2 消除反应，只生成顺式构型的产物：

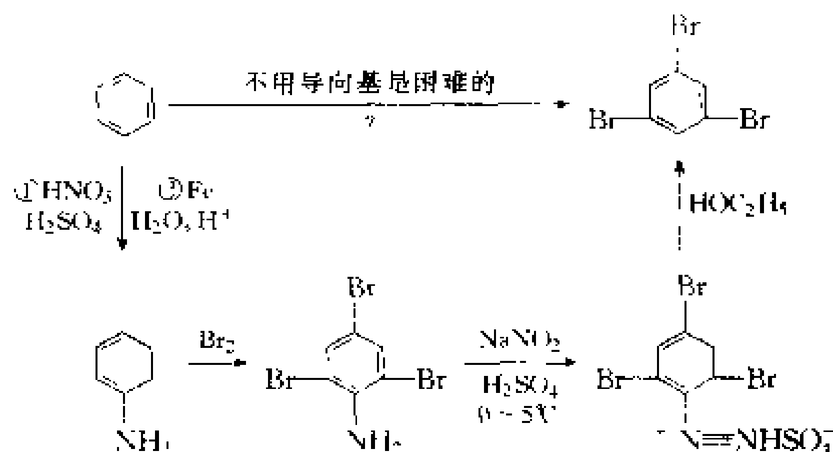


(20) 导向基的应用 use of guide functional group

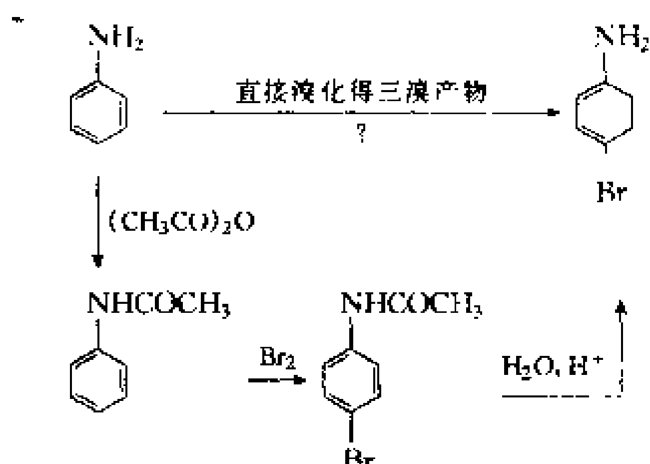
在有机合成中，为了使反应能按人为设计的合成路线进行，常常需要在反应发生前，在反应物上引入一个控制单元，以使反应能按设计的方向进行，此控制单元称为导向基。导向基通常是既容易引入，又容易除去的原子或基团。

导向基可分为活化导向基、钝化导向基和位阻导向基三种。

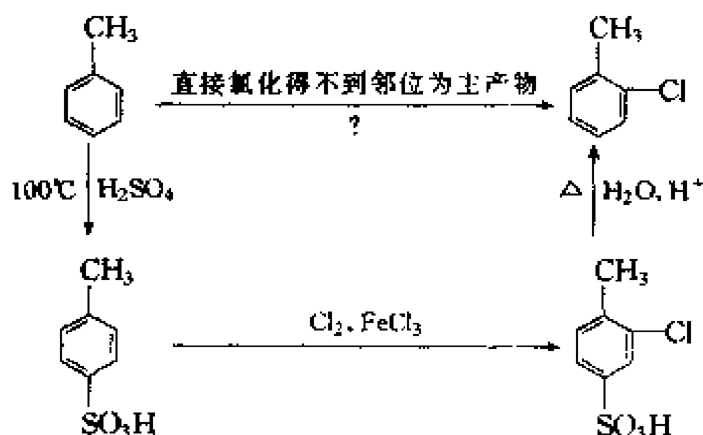
活化导向基：在苯环中引入氨基导向基，使溴化反应容易进行，而且主要进入氨基的邻和对位。例如：



钝化导向基：在氨基上乙酰化可以起钝化氨基的作用，而且溴化反应主要进入对位。例如：



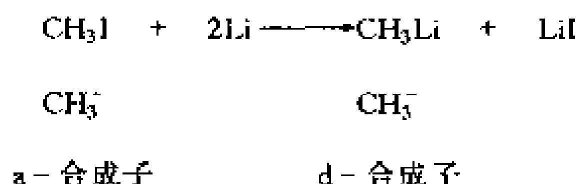
位阻导向基：磺酸基可以作为位阻导向基，例如甲苯在较高温度下磺化主要占据对位，对甲苯氯化起到了位阻作用。



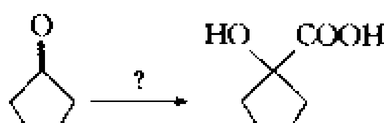
(21) 极性转换 umpolung, polarity reversal

通过化学方法引起合成子改变类型，由 d－合成子转变为 a－合成子或相反的过程，或试剂由亲核试剂转变为亲电试剂或相反的过程，均称为极性转

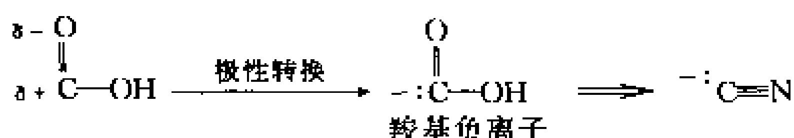
换。例如：



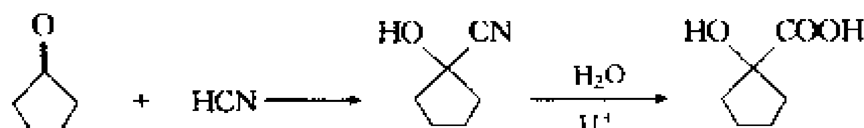
极性转换的概念在有机合成过程中广为应用。例如，由环戊酮制备1－羟基环戊基羧酸：



羰基加成一般为亲核加成，而羧基的极化通常羧基碳原子是电正性的，通过极性转换的概念，可以逆推由氰基负离子代替。



氰基水解可以得到羧基。



氰化物可以作为羧基的合成等价物，氰基负离子可以作为羧基的合成子，通常把氰基负离子叫做羧基的潜在官能团。

(22) 工业合成 industrial synthesis

有机合成可以分为实验室合成和工业合成两大类。实验室合成的目的主要是试制新化合物、探索新的合成路线以及研究新的理论等。为此，合成产物的批量较小，要求纯度较高，而经济成本则是次要的。工业合成是大批量生产，经济效益是第一位的，即使产率上的微小变化、工艺路线或设备上的点滴改进，都会使成本发生很大变化。

实验室合成是根据有机反应的基本规律，在实验室反复试验的结果，它是有机合成的基础。工业合成是建立在实验室合成基础上的，但工业合成除考虑反应原理和单元操作外，还必须考虑整个生产过程的要求，如设备、操作、产物的综合利用、物料和能量的平衡，以及是否适合于连续性生产和三废治理等。经过再三筛选和改进才能成为工业生产所适用的合成路线。

(23) 精细有机合成 fine organic synthesis

有机合成根据所承担任务的不同可分为基本有机合成(重有机合成)和精细有机合成两大类。基本有机合成主要是以廉价、易得的天然资源,如煤、石油、天然气、农副产品,以及其初加工产品和副产品(如电石、煤焦油)等为原料,合成最基本的有机化工原料如三烯一炔(乙烯、丙烯、丁烯、乙炔)、三苯一萘(苯、甲苯、二甲苯、萘)等,然后进一步合成甲醇、乙醇、甲醛、醋酸、丙酮以及苯乙烯等化工原料。其特点是大批量连续性生产,应用范围广,附加价值率低,多数为气相催化下的生产。

精细有机合成则是以基本有机合成产品为起始原料,用技术密集的生产工序,进行深度加工的产品,如医药、染料、农药、香料、试剂、溶剂、添加剂等的合成。其特点是小批量、多品种、附加价值率高、技术密集性强、具有专用功能,一般多为间歇性生产。

两类有机合成都是国计民生所必需的,没有精细有机合成就不能提供人民生活所必需的多种多样的有机产品,没有基本有机合成就断绝了精细有机合成所需要的工业原料。

(十一) 元素有机化合物

(1)元素有机合化物 elementary organic compound

元素有机化合物是指有机基团直接与金属或非金属元素(H, O, N, S, Cl, Br, I 等非金属元素除外)连接的化合物。例如,Grignard 试剂(RMgX)、烷基锂(RLi)、四乙基铅[$(C_2H_5)_4Pb$]、三苯基膦(Ph_3P)、甲基三氯硅烷(CH_3SiCl_3)等化合物。它们的分子中含有碳-金属(或非金属)键,均属元素有机化合物。醇钠(RONa)和四乙氧基硅烷[$(C_2H_5O)_4Si$]等分子中,碳原子通过氧原子与金属(或非金属)相连,因而不属于元素有机化合物。

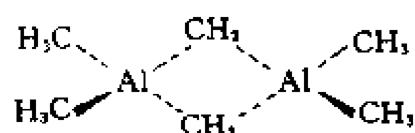
元素有机化合物根据所含元素不同,可分为非金属有机化合物(含 B, Si, P, Se, Te, F 等元素的化合物)和金属有机化合物(除上述元素外的其它元素)。金属有机化合物又可分为过渡金属有机化合物和非过渡金属有机化合物。根据元素与碳成键的类型可分为离子型化合物、σ 键化合物及非经典键化合物等三大类型。

元素有机化合物在理论研究上丰富和发展了化学结构理论,在实际应用上为工农业生产及国防、尖端科学提供了性能优异的合成材料和各种具有特殊性能的化学物质。

(2) 金属有机化合物的键型 bond type of organometallic compound

金属有机化合物的键型可分为离子键、σ 键和非经典键(含桥键及 π-络

合键)等三类。①烃基与碱金属(ⅠA族元素)或碱土金属(ⅡA族元素)形成的键大多数为离子键(R^-M^+),例如三苯甲基钠($Ph_3C^-Na^+$)、环戊二烯基钙[$(C_5H_5)_2^{2-}Ca^{2+}$]等。②有机基团与ⅠB族、ⅡB族、Ⅲ～ⅣA族元素形成的键为σ键,例如二烃基汞(R_2Hg)、三甲基氯化锡[$(CH_3)_3SnCl$]等。③非经典键包括两种:一种是过渡金属(Ⅷ族、Ⅵ族、Ⅶ族及ⅠB族的Cu,Ag与不饱和烃、芳烃(含非苯芳烃)形成的反馈π键,例如二茂铁、二苯铬等;另一种是多中心键(也称桥键),它主要是在Li,Be,Mg,Al等元素形成的烃基化合物间产生,例如三甲基铝的二聚体中就存在甲基桥键,如下式所示:

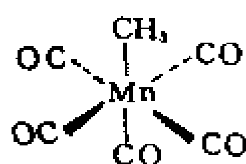


(3) 烃基非过渡金属化合物 hydrocarbyl non-transition metal compound

烃基与非过渡金属以σ键相结合的化合物称为烃基非过渡金属化合物。例如,烃基锂(RLi)是重要的合成试剂;烃基汞(R—Hg—R)在农药及医药中有重要的用途。

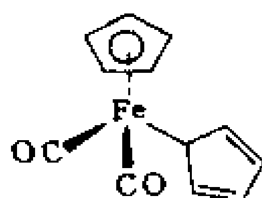
(4) 烃基过渡金属化合物 hydrocarbyl transition metal compound

烃基与过渡金属以σ键结合的化合物称为烃基过渡金属化合物。这类化合物一般不稳定,也有稳定存在的,但必须具备下列三个条件之一:①金属的配位饱和[如(Ⅰ),(Ⅱ)];②β-碳上没有氢原子[如(Ⅲ)];③β-碳原子被硅或其它一些不与碳形成双键的元素取代[如(Ⅳ)]。



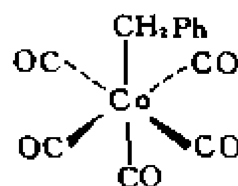
五羰基甲基锰

(Ⅰ)



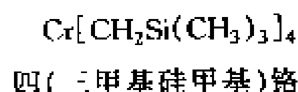
π-环戊二烯基二羰基σ-环戊二烯基铁

(Ⅱ)



五羰基苄基钴

(Ⅲ)



$Cr[CH_2Si(CH_3)_3]_4$

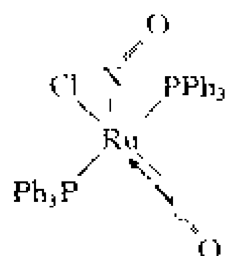
四(三甲基硅甲基)铬

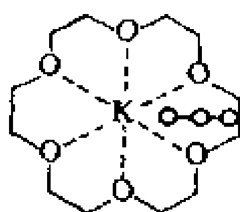
(Ⅳ)

(5) 配位化合物 coordination compound

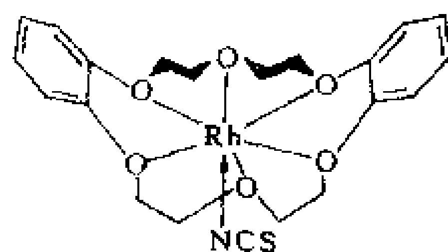
简称配合物,原名络合物。由可以给出未共用电子对或多个离域电子的

离子或分子与具有接受未共用电子对或多个离域电子空轨道的离子或原子(统称中心离子),通过配价键按一定的组成和空间构型形成的化合物称为配合物。配合物的种类很多,下面列出几种常见的分类方法:①按配位形式分为简单配合物(如$K_2[PtCl_6]$等)和螯合物(见螯合物词条);②按中心离子数目分为单核配合物(即含一个中心离子)和多核配合物(即含两个或两个以上中心离子);③按配体的种类分为单一配合物(即含相同配体,如$[Fe(CN)_6]^{3-}$等)和混合配体化合物(即含两种或两种以上配体,如$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$等);④按配体种类分为羰基配合物(如$Fe[CO]_5$等)、不饱和烃配合物(见有机金属π-配合物及夹心型配合物词条)、小分子配合物(即较小内界配体分子——N_2,NO,NO_2等,如$[Ru(NO)_2(PPh_3)_2Cl]^+$以及冠醚配合物(见下图);





[K(18-冠-6)(SCF)]的结构



二苯并-18-冠-6与RbNCS的配合物的结构

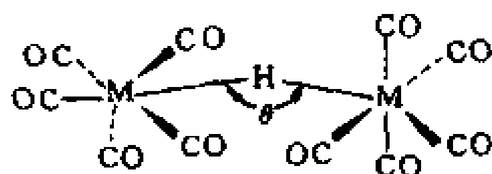
⑤按配合物价键特点分为π-配合物(见有机金属π-配合物词条)、π酸配合物及金属簇配合物(见金属簇化合物词条)。

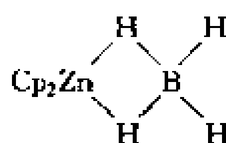
(6) 配位体 ligand

在配位化合物中,直接与中心离子结合的、能提供未共用电子对或多个离域电子的离子或分子称为配位体,简称配体。配体的种类繁多,有无机配体和有机配体,配体可以是中性分子也可以是离子。常见的无机配体有:X^-,OH^-,CN^-,H_2O,NH_3,CO等;有机配体有:Ph^-,C_2H_4,C_5H_5N等。比较实用的分类有两种,一种是按配体参与中心离子配位的电子数,第二种是按与中心离子结合的配位原子数分别对配体进行分类。

按第一种可将配体分为七类。

①单电子配体:σ键键合的烷基、芳基和酰基是最常见的单电子配体。如$CH_3Mn(CO)_5$,$CH_3C(=O)—Mn(CO)_5$和$Fe(CO)_2-σ-Ph$中的CH_3,CH_3CO,Ph就是单电子配体。桥位的氢负离子是过渡金属配合物中一种重要的单电子配体,它桥连一个过渡金属原子和另一个原子,因而也称桥连配体。例如:





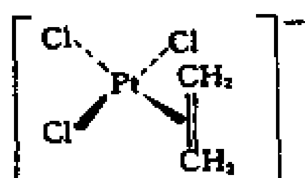


$M_2(CO)_{10}(\mu_2-H)$

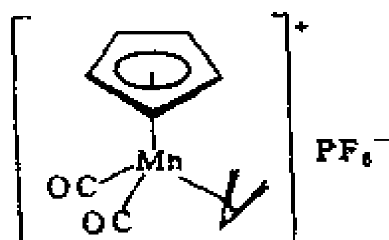


M = Cr, Mo 或 W

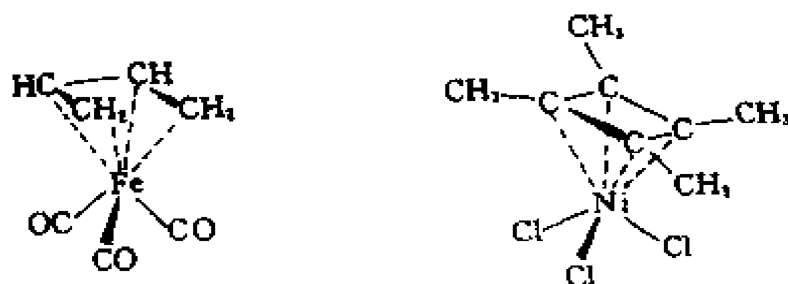
②双电子配体：配体与中心离子共用两个电子。这是最重要的一类。此类配体有中性分子（如一氧化碳、烯烃、炔烃、膦、胺、吡啶、羰基化合物）和负离子配体、卤化物、非桥连的氢化物以及烷基、芳基、乙烯基等，例如 $Cr(CO)_6$，$Co_2(CO)_8$ 等是研究最多的 CO—M 配合物（见羰基配合物词条）。烯烃－金属配合物举例如下：



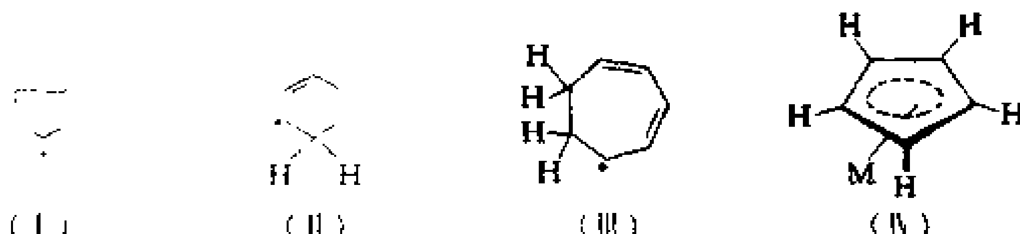
③三电子配体：π－烯丙基是最简单、研究最广泛的三电子配体。由它形成的配合物如下：



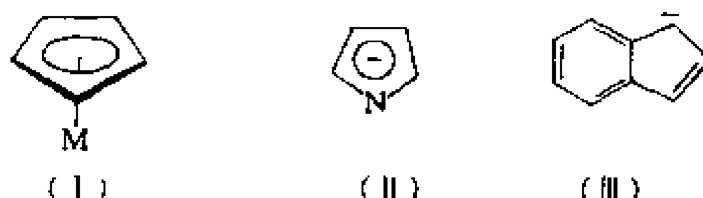
④四电子配体：研究最多的是丁二烯以及它的环状衍生物——环丁二烯。由它们与金属形成的配合物，配体的碳原子基本在一个平面上，四个碳原子与金属的距离基本相等。如下图所示：



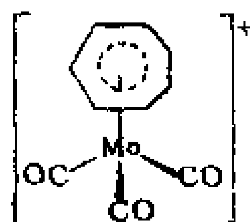
⑤五电子配体：最常见的是环戊二烯基（Ⅰ），也有一些其它的五电子配体（Ⅱ）和（Ⅲ）。由（Ⅰ）与金属形成的配合物如（Ⅳ），为 π－键合的配合物。



⑥六电子配体：研究最多的是环戊二烯基负离子，其环平面上五个碳原子与金属原子等距离，环内的五个碳碳键长也基本相等[如下图(Ⅰ)所示]。与环戊二烯基负离子具有相同价数和相同结构的配体还有吡咯基、茚基等负离子[下图(Ⅱ)、(Ⅲ)]。苯及其它芳烃为中性六电子配体。



⑦多电子配体：环庚三烯基是研究最广泛的七电子配体，由它与金属形成的配合物如下图所示，但已知的含此种配体的仅有混合物。

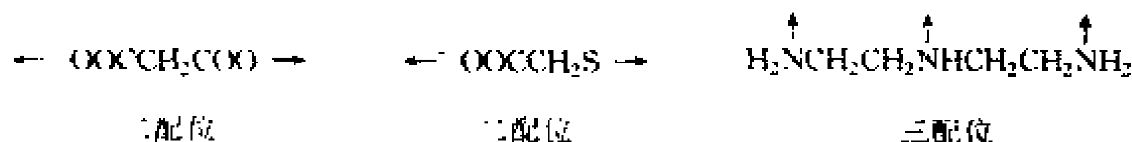


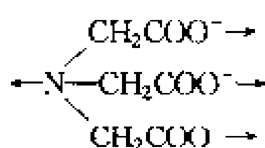
已制得提供八个电子的配体有环庚三烯负离子、环辛四烯等。某些有可能提供更多电子的配体，往往由于其几何形状不利于它们的所有位置都对同一金属进行配位。

按第二种分类方法可将配体分为三类。

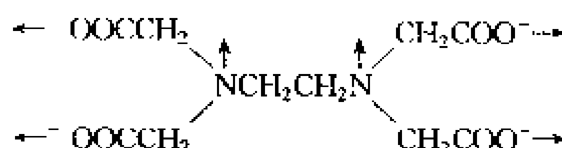
①单齿配体：配体中只含一个配位原子，它与中心离子只形成一个配位键，如氨、水、卤素负离子及氰基负离子等。

②多齿配体(又称螯合配体或螯合剂)：配体中含有两个或两个以上配位原子，能与中心离子形成两个或两个以上配位键。例如：下列各式中"↑"表示可以提供配位电子的原子。



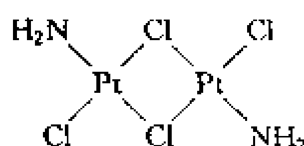


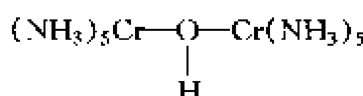
四配位

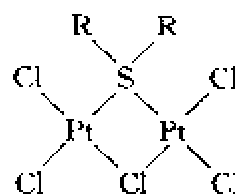


六配位

③桥式配体:只以一个配位原子连接于一个以上中心离子的配体。桥式配体可以是单原子离子[如下图(Ⅰ)中的氯原子]或简单离子[下图(Ⅱ)中的OH^-],也可以是中性分子中的单个原子[下图(Ⅲ)中R_2S的硫]。







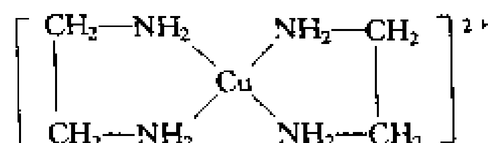
(Ⅰ) (Ⅱ) (Ⅲ)

(7) 配位数 coordination number

配合物中,与中心离子直接结合的配位原子数目称为该中心离子的配位数。配位数可由2到12。例如,$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$,$[Ni(CO)_4]$的配位数是4;$[Fe(CO)_5]^{3+}$配位数是5;$[Mo(CN)_8]^{3-}$配位数是8等。一般中心离子的配位数是2,4,6,8,其中最常见的是4与6两种。中心离子的配位数是可变的,中心离子半径愈大或电荷愈高,其配位数也愈大;配体体积大或阴离子配体的价数愈高,配位数就愈小。中心离子电子数与它的配位数之间的关系,遵循有效原子序数规则(见18电子规则词条)。

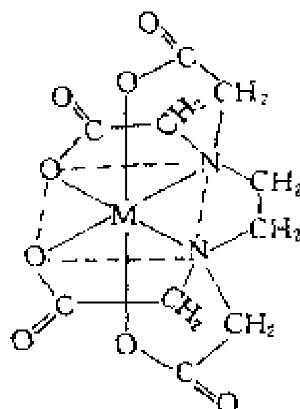
(8) 螯合物 chelate

具有环状配位结构的配合物称为螯合物。形成螯合物的配位体通常叫螯合剂。螯合物分子中,一个螯合剂分子以两个或两个以上的配位原子同时与一个中心离子配位,形成一个或多个包含中心离子在内的环状结构。例如,Cu^{2+}与两个乙二胺分子配位时,可形成具有如下结构的螯合离子:



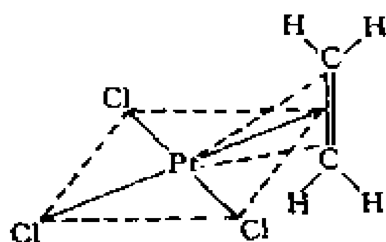
上列螯合物中,每个乙二胺分子用两个氮原子与Cu^{2+}键合,形成共用Cu^{2+}的两个五元螯环。Cu^{2+}的配位数是4。又如乙二胺四乙酸(EDTA)分子中有两个可键合的氮原子和四个可键合的氧原子,它们与金属离子生成1:1的螯合

物，金属的配位数是6。其结构如下：

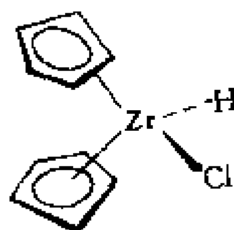


(9) 有机金属 π－配合(络合)物 organometallic π－complex

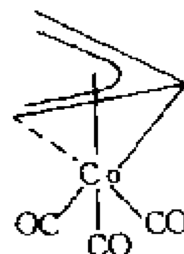
不饱和烃以 π 电子与过渡金属原子或离子相互键合形成的配合物称为有机金属 π－配合(络合)物。在这类化合物中，金属和配体间除生成 σ 键外，还生成反馈键。如下(Ⅰ)中，烯烃→Pt 的 σ 配位利用了铂的 $5d_{z}$ 轨道(6s 和 6p 轨道在某种程度上也参与)，Pt→烯烃的反馈键利用了铂的 $5d_{xz}$ 轨道。生成这类化合物的过渡金属主要是第Ⅷ族元素，其次是第Ⅵ、Ⅶ族和ⅠB族的铜、银，ⅡB族的汞等。不饱和烃是烯烃、炔烃、芳烃、环戊二烯，以及烯丙基、二烯基自由基等。例如，$[C_2H_4PtCl_3]^-$（Ⅰ），$ZrClH(Cp)_2$（Ⅱ），$(C_3H_5)Co(CO)_3$（Ⅲ）：



(Ⅰ)



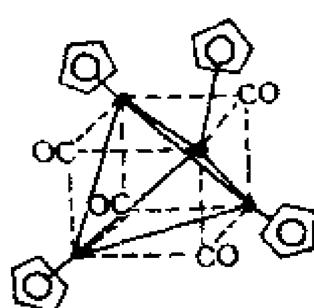
(Ⅱ)



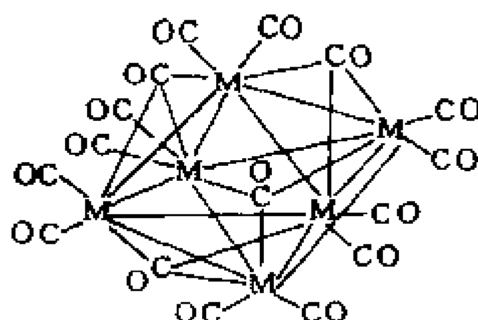
(Ⅲ)

(10) 金属簇化合物 metal cluster compound

亦称金属簇配合物或金属簇络合物。是指两个以上甚至可达十几个金属原子，彼此以金属－金属键结合形成金属原子基团(称金属簇)，各金属周围配位着各种配体的这样一类化合物。形成金属簇的金属一般是过渡金属。簇中的金属原子可以是相同的，也可以是不同的。金属簇的构型根据金属原子数目不同，可以是直线型、平面三角形、四面体、八面体以及立方体形等。一般作为簇的配体可以是卤素、硫、氢等原子，也可以是烷基、一氧化碳、膦、烯烃、炔烃、双烯烃、异氰基以及氰化物等。例如，四原子簇配合物$[(Cp)_4Fe_4(CO)_4]$和六原子簇配合物$[Rh_6(CO)_{16}]$的结构如下：



$Cp_4Fe_4(CO)_4$(·为 Fe)

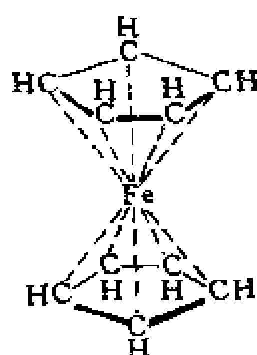


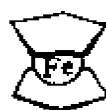
$Rh_6(CO)_{16}$

此类化合物用作络合金属催化剂、合成试剂或中间体。

(11) 夹心型配合(络合)物 sandwich complex

过渡金属原子“被夹”在两个平行的碳环体系之间，形似夹心饼，这种稳定的特殊结构称为夹心型结构。具有夹心型结构的化合物称为夹心型配合(络合)物。可分为两类：①过渡金属夹在两个芳环或两个离域碳环间，两个碳环可以是相同的也可以是不同的。此类配合(络合)物有的还具有多层夹心结构。例如：

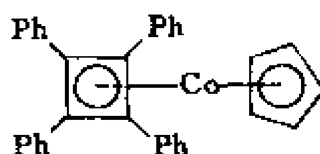




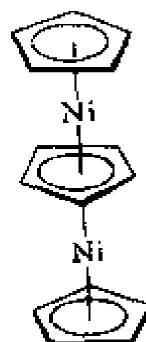
二茂铁



二苯铬



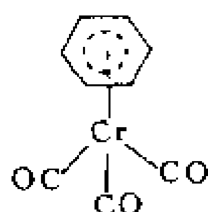
π-四苯基环丁二烯
π-环戊二烯基钴



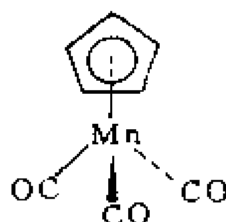
三层平台夹心配合物

②过渡金属只与一个芳环或离域碳环键合，另一面与其它配位体(如 CO、NO

等)键合。由于形似凳子，故亦称凳式结构配合物。如下所示：



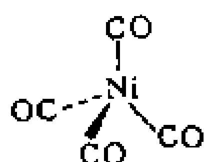
苯基三羰基铬



三羰茂锰

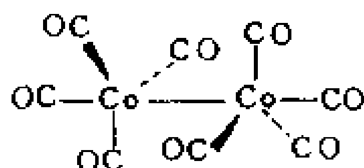
(12) **羰基配合物** carbonyl complex

金属原子，特别是过渡金属原子，全部以羰基为配体生成的化合物称为羰基配合物。根据配合物分子中金属原子的数目可分为单核和多核(含两个及两个以上金属原子)羰基配合物两大类。例如：

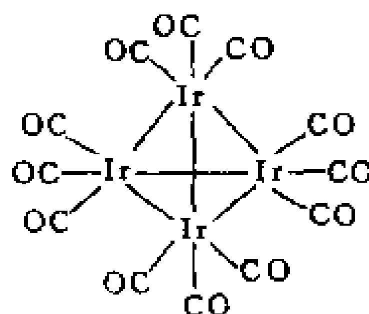


(四面体)


$Ni(CO)_4$




$Co_2(CO)_8$(溶液)




$Ir_4(CO)_{12}$

此外，在双核羰基配合物中存在两种不同过渡金属原子的配合物(也称异核金属羰基配合物)，如 $FeRu_2(CO)_{12}$、$Co_3Rh(CO)_{12}$ 等

(13) **18 电子规则** 18 - electron rule

亦称有效原子序数规则(EAN 规则)。与八隅律相当，具有 9 个价轨道(1 个 *s* 轨道，3 个 *p* 轨道和 5 个 *d* 轨道)组态的过渡金属配合物，当接受配体提供的价电子和容纳金属原子或离子本身的价电子总数为 18 时，则形成具有惰性气体的稳定电子组态，这种配合物一般都是很稳定的。金属壳层电子计数的确定：①羰基配合物如 $Ni(CO)_4$，电子数 = 10[$Ni^0(3d^{10})$] + 8[4 个 CO 配体] = 18，$Ni^0(3d^{10})$表示金属在氧化态为零时的 *d* 电子数(价层 *s* 也被算入 *d* 轨道)；②含有机配体的配合物如 $CH_3Mn(CO)_5$，甲基可当做自由基也可当做离子存在，其电子数可用两种方式表达。其一：电子数 = 6[$Mn^+(3d^6)$] + 2[CH_3^-] + 10[5 个 CO 配体] = 18；其二：电子数 = [$Mn^0(3d^7)$] + 1(·CH_3) + 10

[5 个 CO 配体] = 18；③π 键合配体可作为离子试剂引入化学合成，但通常以中性配体计算电子数，如 $C_6H_5Cr(CO)_3$ 的电子数 = 6[$Cr^0(3d^6)$] + 6[C_6H_6] + 6[3 个 CO 配体] = 18。绝大多数金属有机配合物服从 ENA 规则。也有不服从的，例如，$(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2$，$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ 的金属壳层电子数均为 16，Me_3TaCl_2 的电子数为 10。这主要是由于：①配合物是由 d 电子数较少的前过渡金属元素形成；②配体体积较大，配体间的斥力造成只有利于形成低配位数化合物。而 $(\eta^5-C_5H_5)_2Ni$ 电子数为 20，它的稳定性与金属配体间成键作用的性质有关。此规则可用以判断金属原子与配体的化学配比关系，对设计和合成新的金属配合物、推断组成和结构等方面有一定的作用。

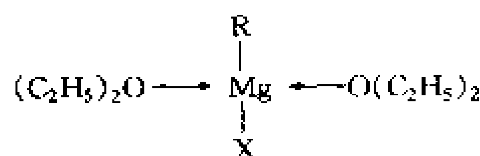
(14) 有机锂化合物 organolithium compound

分子中含有碳－锂键的有机化合物称为有机锂化合物。通式为 RLi。按照烃基结构的不同，有机锂化合物可分为三类：①烷基有机锂（CH_3Li，$n-C_4H_9Li$ 等）；②乙烯式有机锂（ $CH_2{=}CHLi$ ，PhLi 等）；③烯丙式有机锂（ $CH_2{=}CHCH_2Li$ ，$PhCH_2Li$ 等）。

有机锂化合物的性质与 Grignard 试剂相似，但比 Grignard 试剂活泼，是重要的有机合成试剂。

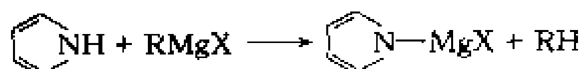
(15) Grignard 试剂

通式为 RMgX。式中 R 代表烃基，X 为卤素（Cl，Br，I）。Grignard 试剂通常是用卤代烃和镁屑在无水乙醚中反应制备。X 射线测定证明，反应生成的烃基卤化镁与两个分子乙醚形成一个配合物，如下式所示：



Grignard 试剂易与空气中的二氧化碳、水以及含活泼氢的试剂（如醇类、羧酸等）反应，从而使 Grignard 试剂分解。溶剂醚种类的选择取决于反应温度（如乙醚、丁醚、四氢呋喃等）。Grignard 试剂广泛用于有机合成中，它能与醛、酮、酯、酸酐、酰氯、环氧化物、二氧化碳等化合物发生加成反应，进而分解得到醇、醛、酮、羧酸等化合物；与含有活泼氢的化合物反应得到某些新的 Grignard 试剂及烃类，例如：





前者多用于难于直接制备的 Grignard 试剂，后者是测定分子中活泼氢含量的

一个重要方法。

(16) **有机铜化合物** organocupric compound

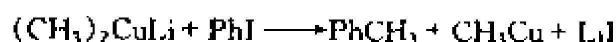
分子中含有碳－铜键的有机化合物称为有机铜化合物。有机铜化合物最重要的应用是作为有机合成试剂。有机铜试剂一般分为三种类型：①烃基铜 RCu(如 CH_3Cu, PhCu)；②烃基铜配合物 RCu·L[L为配体。如 RCu·P(C_4H_9－n)$_3$]；③二烃基铜锂 R_2CuLi 或 RR′CuLi[如$(CH_3)_2CuLi$,(n－$C_3H_7C{\equiv}C$)CH_3CuLi]。

(17) **二烷基铜锂** lithium dialkylcuprate

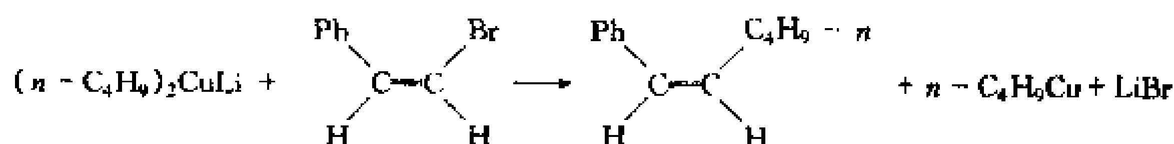
通式为 R_2CuLi 或 RR′CuLi。它是有机铜试剂中非常有用的烃基化试剂，可与卤代烃、溴代酮、酰卤等反应，亦可与 α,β－不饱和羰基化合物发生1,4－加成反应，且具有很好的立体选择性和区域选择性。例如，①与卤代烃反应制备高级烃类以及构型保持的产物：



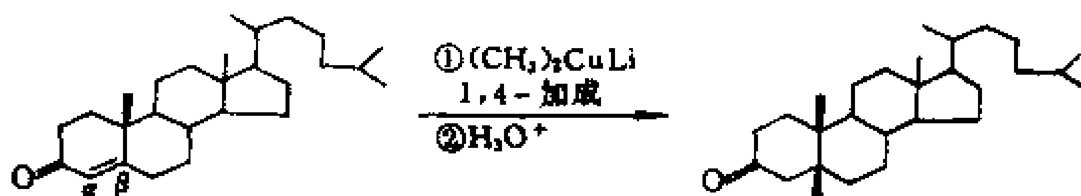
$$[(CH_3)_2CH]_2CuLi + CH_3CH_2Br \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_3 + (CH_3)_2CHCu + LiBr$$



$$(CH_3)_2CuLi + PhI \longrightarrow PhCH_3 + CH_3Cu + LiI$$

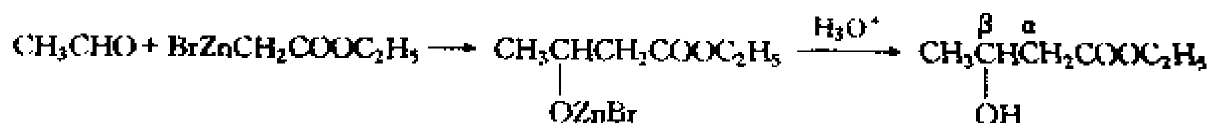


②与 α,β－不饱和酮加成，在5－甲基－Δ^3－胆甾烯合成中，β 位上引入一个直立键甲基：



(18) **有机锌化合物** organozinc compound

分子中含有碳－锌键的有机化合物称为有机锌化合物。有机锌化合物包括二烃基锌 R_2Zn 或 RR′Zn[如$(CH_3)_2Zn$, Ph_2Zn]和卤化烃基锌 RZnX(如 CH_3CH_2ZnCl, $BrZnCH_2COOC_2H_5$)两种。它们可以进行与 Grignard 试剂类似的反应，但活性较小。在有机合成中，著名的 Reformatsky 反应就是用有机锌化合物与醛(或酮)的加成，再经酸性水解制备 β－羟基酸酯。其反应如下：

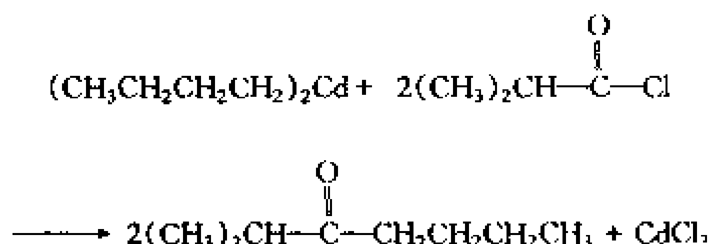


$$CH_3CHO + BrZnCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3CH(OZnBr)CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3\overset{\beta}{C}H(OH)\overset{\alpha}{C}H_2COOC_2H_5$$

上述反应即利用有机锌试剂活性低于 Grignard 试剂，只对醛(或酮)分子中的羰基加成，与酯分子中羰基不发生加成。

(19) 有机镉化合物 organocadmium compound

分子中含有碳－镉键的有机化合物称为有机镉化合物。它在ⅡB族元素形成的各类金属有机化合物中是最不稳定的。烃基镉中只有二甲基镉[$(CH_3)_2Cd$]和二苯基镉(Ph_2Cd)是比较稳定的。较高碳数的二烷基镉在室温下放置，特别是有光照射下就会分解。芳基或伯烷基镉与酰氯反应，是合成酮(尤其是合成复杂结构的不对称酮)的最有价值的方法之一。例如：



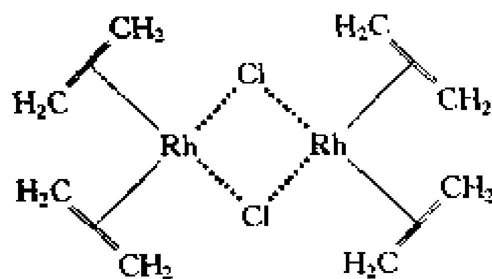
这是由于二烃基镉活性较二烃基锌小，它不与酮、酯、腈等发生反应。

(20) 有机汞化合物 organomercuric compound

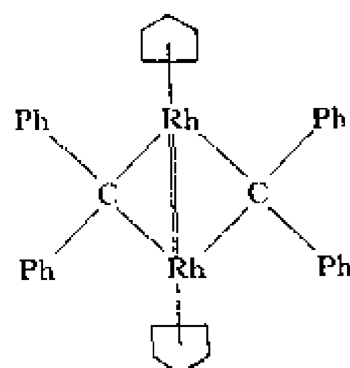
分子中含有碳－汞键的有机化合物称为有机汞化合物。有机汞化合物包括二烃基汞 R_2Hg[如$(CH_3)_2Hg$ 和$(C_6H_5)_2Hg$ 等]及卤化烃基汞 RHgX(如PhHgX等)两种。它们在有机合成中有一定的用途。例如，烯烃羟汞化－脱汞反应的中间物就是有机汞化合物(见羟汞化－脱汞反应词条)。有机汞化合物也用于医药(如红汞)、农药(如杀菌剂——醋酸苯汞)等方面。

(21) 有机铑化合物 organorhodium compound

分子中含有碳－铑键的有机化合物称为有机铑化合物。例如，氯化二乙烯基铑等主要用作反应的催化剂，通常以二聚形式存在(Ⅰ)，还有簇状配合物，如(Ⅱ)所示：



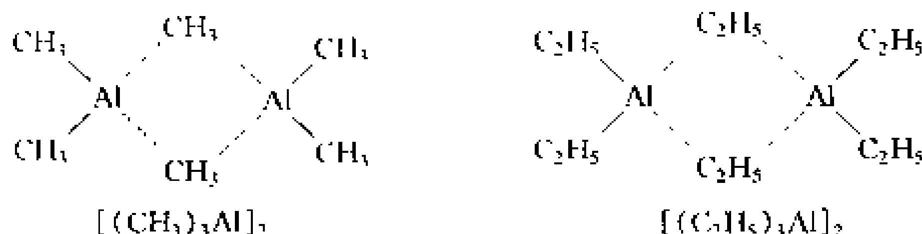
(Ⅰ)



(Ⅱ)

(22) 有机铝化合物 organoaluminium compound

分子中含有碳－铝键的有机化合物称为有机铝化合物。有机铝化合物包括烃基铝 R_3Al[如 $(CH_3)_3Al$, Ph_3Al]、烷基卤化铝 R_2AlX 或 $RAlX_2$[如 $(CH_3CH_2)_2AlCl$]及烷基氢化铝 R_2AlH 或 $RAlH_2$ 等。其中以烷基铝为最重要。在常温下，三甲基铝和三乙基铝都是以二聚的形式存在：



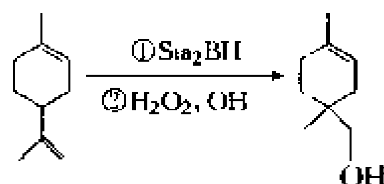
烷基铝具有 Grignard 试剂的许多反应特性，可用作有机合成中间体。三乙基铝(或二乙基氯化铝)与三氯化钛形成的络合催化剂(著名的 Ziegler－Natta 试剂)可使 α－烯烃、二烯烃定向聚合，生成性能优良的新型高分子合成材料，如等规聚丙烯、顺－1,4－聚异戊二烯(合成天然橡胶)等。

(23) 有机硼化合物 organoboron compound

分子中含有碳－硼键的有机化合物称为有机硼化合物。按分子中硼原子所连烃基的种类分为：脂肪族和芳香族两大类；按分子中所含的官能团分类，以几种常见的官能团为例可分为三类：①烃基硼烷(RBH_2, R_2BH 或 R_3B)，②烃基卤硼烷(RBX_2 或 R_2BX)，③烃基硼酸及烃基硼酸酯[$RB(OH)_2$ 或 R_2BOH 及 R_2BOR' 或 $RB(OR')_2$]。它们作为硼氢化试剂具有很好的区域选择性。例如，用 Sia_2BH[($CH_3CH—CH$)$_2BH$]为硼氢化试剂与下列不饱和烃进行反

　　　　　　　　　　CH_3　CH_3

应，反应发生在空间障碍小的位置上：

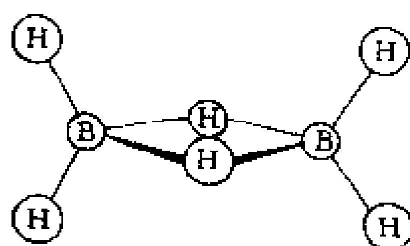


用作烃基化试剂，一般都能得到较高产率的烃基化产物。除在有机合成中有着广泛应用外，还用作高能燃料和耐高温、吸收中子辐射及具有高机械强度的材料等。

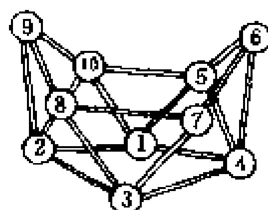
(24) 硼烷 boranes

即硼氢化合物。是硼和氢组成的化合物的总称，归属无机化合物。是有机硼化合物命名的母体。硼烷可分为三类：①通式是 B_nH_{n+4}，如 B_2H_6(二硼

烷)、B_5H_9(五硼烷－9)、$B_{10}H_{14}$(十硼烷－14)等;②通式是 B_nH_{n+6},如 B_4H_{10}(四硼烷)、B_5H_{11}(五硼烷－11)等;③不符合上述两类通式,也无共同通式的,如 $B_{10}H_{12}$(十硼烷－12)、$B_{20}H_{16}$(二十硼烷－16)。硼烷中最重要的是第①类中的 B_2H_6, B_5H_9 和 $B_{10}H_{14}$。B_2H_6 是重要的硼氢化反应的试剂,也是生产 B_5H_9 和 $B_{10}H_{14}$的原料,B_5H_9 和 $B_{10}H_{14}$是制备火箭、导弹的有机硼高能燃料的原料。B_2H_6 和 $B_{10}H_{14}$的结构如下所示:



B_2H_6



$B_{10}H_{14}$

(25) 有机硅化合物 organosilicon compound

分子中含有碳－硅键的有机化合物称为有机硅化合物。有机硅化合物可分为三类:①烃基硅烷,如 $RSiH_3$(烃基硅烷)、R_4Si(四烃基硅烷)、$R_3Si—SiR_3$(六烃基二硅烷)等;②烃基卤硅烷,如 R_3SiX(三烃基卤硅烷)、R_2SiX_2(二烃基二卤硅烷)、$RSiX_3$(烃基三卤硅烷);③烃基硅醇,如 R_3SiOH(三烃基硅醇或三烃基羟基硅烷),以及烃基硅醇的衍生物,如 R_3SiOR'(三烃基烃氧基硅烷)。上述三类中,以烃基卤硅烷为最重要,它是合成有机硅油、硅橡胶、硅树脂的原料。有机硅化合物具有耐热、耐寒、防潮、绝缘等优良性能,因而广泛应用于重要工业部门和尖端技术上。

(26) 硅烷 silane

又称硅氢化合物。是由硅和氢组成的化合物的总称。通式为 Si_nH_{2n+2},与烷烃相似,组成同系列,例如,SiH_4(甲硅烷)、$H_3Si—SiH_3$(乙硅烷或二硅烷)。其物理性质与烷烃近似,而化学性质比烷烃活泼,极易被氧化,在空气中能自燃,能被浓碱水溶液水解为硅酸盐,加热分解为硅和氢。

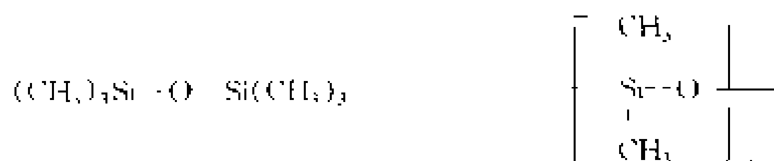
(27) 硅醇 silanol

分子中含有 Si—OH 结构的有机硅化合物称为硅醇。它一般是由硅卤化物水解得到。根据与硅直接相连的羟基数目可分为三类:①硅醇,如 $(CH_3)_3SiOH$(三甲基硅醇);②硅二醇,如 $CH_3PhSi(OH)_2$(甲基苯基硅二醇);③硅三醇,如 $PhSi(OH)_3$(苯基硅三醇)。硅醇分子间易脱水生成具有 Si—O—Si 键的化合物。硅二醇分子间脱水生成线型分子,硅三醇分子间脱水缩合则形成体型结构,实际应用中多以硅二醇和硅三醇进行共缩聚,这样得到的是高

度交联的网状立体结构的硅树脂。

(28) **硅氧烷** siloxane

分子中含有 Si—O—Si 主链的有机硅化合物称为硅氧烷，亦称硅醚。它们是硅醇分子间脱水缩合而成的化合物。例如：



六甲基二硅氧烷　　　　聚二甲基硅氧烷

聚硅氧烷是目前有机硅化合物中应用范围广而重要的化合物。硅油是分子量为几百至几千的线型聚硅氧烷，是无色、无味、无毒、不易挥发的液体，具有耐热、耐水、电绝缘性能好、表面张力小的特性，用作高级润滑油、绝缘油等。硅橡胶是分子量在 40 万至 70 万间的线型聚硅氧烷，耐温范围 -50～300℃，对热氧化和臭氧化的稳定性能高，电绝缘性能优良。硅树脂是体型结构的聚硅氧烷。有机硅树脂通常以树脂粉和树脂漆两种形式供使用，它们与其它添加料经加热、加压成型后制成的零件，耐温范围 -60～260℃，也具有良好的绝缘性能。硅橡胶和硅树脂用于制造飞机、导弹、火箭的零件及绝缘材料。硅树脂在电子、电器部门也是不可缺少的重要材料，还可制成绝缘漆和耐热涂料等。

(29) **有机磷化合物** organophosphorous compound

分子中含碳－磷键的有机化合物称为膦(音 lin)。应用中常把含 P—O—C 键和 P—S—C 键类的化合物与膦统称有机磷化合物。膦的分类：①膦——相当于 PH_3 中的氢原子部分或全部被烃基取代所形成的化合物。例如：

通式	RPH_2（伯膦 一级膦）	R_2PH（仲膦 二级膦）	R_3P（叔膦 三级膦）	R_4P^+（季鏻 四级鏻）
举例	CH_3PH_2 甲膦	$(CH_3)_2PH$ 二甲膦	$(CH_3)_3P$ 三甲膦	$(C_2H_5)_4P^+OH$ 氢氧化四乙基鏻

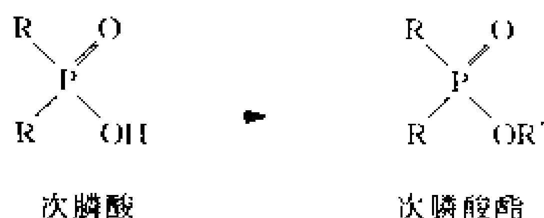
②膦酸、亚膦酸及其酯——酸类相当于磷酸、亚磷酸分子中的羟基被烃基取代所形成的化合物。膦酸中羟基被烃氧基取代得到相应的酯。例如：

通式	R—P(=O)(OH)(OH) 膦酸	R—P(=O)(OR′)(OR′) 膦酸酯	R—P(OH′)(OH) 烃基亚膦酸	R—P(OR)(OR′) 烃基亚膦酸酯

举例	$C_2H_5PO(OH)_2$ 乙基膦酸	$PhPO(OC_2H_5)_2$ O，O－二乙基苯膦酸酯	$CH_3P(OH)_2$ 甲基亚膦酸	$CH_3P(OH)(OC_2H_5)$* O－乙基甲亚膦酸单酯

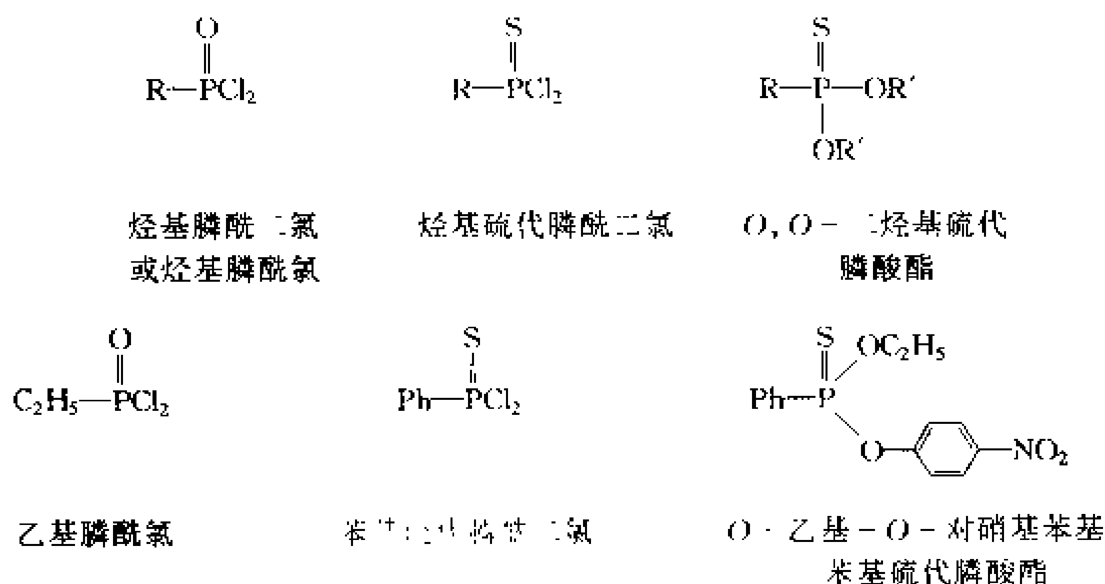
* 由于分子内重排，它们的构造式可写成 $R-\overset{OH}{\underset{H}{P}}=O$ 和 $CH_3\overset{OC_2H_5}{\underset{H}{P}}=O$。

③次膦酸及其酯——次膦酸相当于次磷酸分子中的两个氢原子被烃基取代所形成的化合物。次膦酸分子中的唯一一个羟基被烃氧基取代得到次膦酸酯。通式如下：



次膦酸　　　　次膦酸酯

次膦酸的构造式与磷酸分子中两个羟基被烃基取代后的结构一样，因而存在结构和命名混用的情况。④膦酰氯、硫代膦酰氯及其酯——膦酸分子中的羟基被氯取代的衍生物称膦酰氯；膦酰氯分子中的氧原子被硫原子替代所形成的化合物称硫代膦酰氯；膦酸酯分子中的氧原子被硫原子替代所形成的化合物称硫代膦酸酯。它们的通式如下：



烃基膦酰二氯或烃基膦酰氯　　烃基硫代膦酰二氯　　O，O－二烃基硫代膦酸酯

乙基膦酰氯　　苯基硫代膦酰二氯　　O－乙基－O－对硝基苯基苯基硫代膦酸酯

有机磷化合物应用较广，作为高效、无残毒的农药，在农药中占有重要的地位；用作有机合成试剂（Wittig 试剂），可以合成一系列用普通反应难以得到

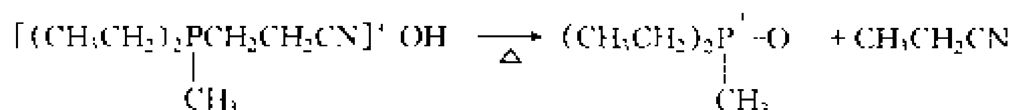
的化合物;它是一类最毒的军用毒剂,如沙林($CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OCH(CH_3)_2)(F)$)是一种神经性毒剂,吸入致死量为0.1mg;有机磷化合物还广泛用作增塑剂、萃取剂、防燃剂等。有机磷高聚物可用作防火涂料及提炼重金属的特殊离子交换树脂。

(30) 季鏻盐 phosphonium salt

四级鏻的盐类称为季鏻盐。其构造式为$[R_4P]^+X^-$,式中R一般是烷基、芳基,也有杂环基(如吡啶基)。R可以是相同基团,也可以是不同的基团。X主要是氯和溴。例如$[C_{12}H_{25}P(C_2H_5)_3]^+Br^-$(溴化三乙基十二烷基鏻)。季鏻盐是合成Wittig试剂的中间体(见Wittig试剂词条)。与季铵盐类似,季鏻盐也可用作相转移催化剂、表面活性剂等。

(31) 季鏻碱 phosphonium hydroxide

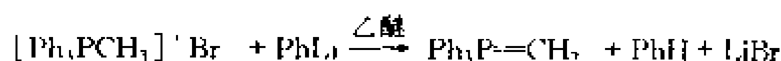
氢氧化四级鏻化合物称为季鏻碱。其构造式为$[R_4P]^+OH^-$。例如$(C_2H_5)_4P^+OH^-$(氢氧化四乙基鏻)。季鏻碱是由季鏻盐在氢氧化钠水溶液作用下生成。其热分解与季铵碱热分解不同,不产生烯烃,而是生成氧化膦和烷烃或取代烷烃。例如:



$$[(CH_3CH_2)_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{P}CH_2CH_2CN]^+OH^- \xrightarrow{\triangle} (CH_3CH_2)_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{P^+}-O^- + CH_3CH_2CN$$

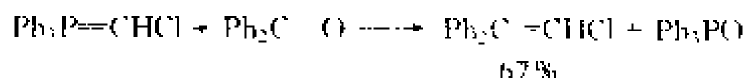
(32) Wittig试剂

亚甲基三苯基膦及取代亚甲基三苯基膦统称为Wittig试剂,亦称磷叶立德(phosphous ylide)。通式为$Ph_3P{=}CRR'$,也可写作$Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}RR'$,式中R、R'代表氢、卤素、烷基、芳基、烯丙基、醛基等,R、R'可以相同也可以不同。Wittig试剂是季鏻盐在碱作用下,脱去一个α一氢原子形成的。例如:

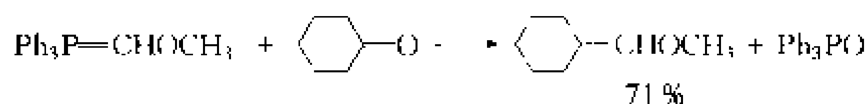


$$[Ph_3PCH_3]^+Br^- + PhLi \xrightarrow{乙醚} Ph_3P{=}CH_2 + PhH + LiBr$$

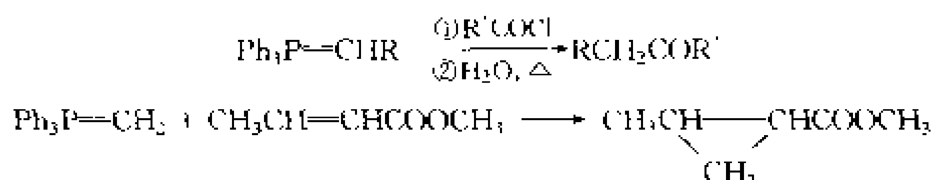
所用碱的强弱,根据季鏻盐中α-H的酸性而定。除PhLi外,还可以是C_2H_5ONa、$n-C_4H_9Li$或NaH等。Wittig试剂在有机合成中最重要的应用是作为强亲核试剂与醛、酮反应,制备众多的用一般方法难以得到的烯类化合物,反应具有高度的位置选择性。例如:



$$Ph_3P{=}CHCl + Ph_2C{=}O \longrightarrow \underset{67\%}{Ph_2C{=}CHCl} + Ph_3PO$$



也可以合成酮类、环丙烷类化合物。例如：



Wittig 试剂对空气、水敏感，加热易分解，制备时需在氮气保护下进行。

(33) 氧化叔膦 phosphine oxide

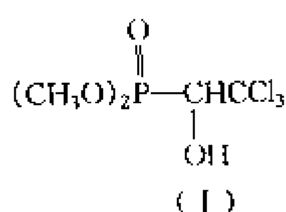
叔膦的氧化衍生物称为氧化叔膦，亦称氧化膦。通式为 $R_3P{=}O$。例如 Ph_3PO（氧化三苯基膦）是无色晶体，熔点 156.5～157℃，在空气中稳定，难溶于温水和乙醚中。

(34) 有机磷萃取剂 organophosphorous extractant

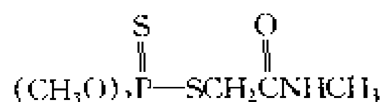
用于萃取的有机磷化合物称为有机磷萃取剂。例如，$(C_6H_{13})_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}(C_6H_{13})_2$ 是铀的高效萃取剂。

(35) 有机磷杀虫剂 organophosphorous insecticide

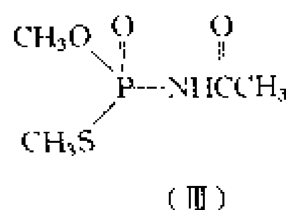
分子中含有碳－磷键、且具有毒杀昆虫等有害动物、保护农作物正常生长作用的有机磷药剂称为有机磷杀虫剂。实际应用中把含 C—O—P 键、C—S—P键以及 C—N—P 键具有杀虫作用的有机化合物也归为有机磷杀虫剂。这类杀虫剂中多数以高效（对虫害）、低毒（对人、畜）而得到较广泛的应用。例如，敌百虫（Ⅰ）为水溶性药剂，以胃毒的作用方式杀虫；乐果（Ⅱ）具有内吸及触杀作用；乙酰甲胺磷（亦称杀虫灵、高灭磷，Ⅲ）具有胃毒、内吸和触杀成虫作用外，还具有一定的杀卵作用；毒壤磷（Ⅳ）是一个良好的土壤杀虫剂，能杀死苗期害虫。它们的构造式如下：



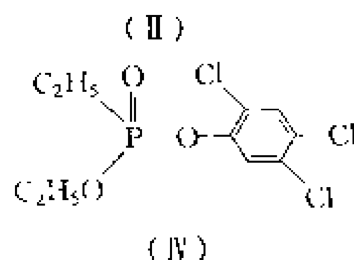
（Ⅰ）



（Ⅱ）



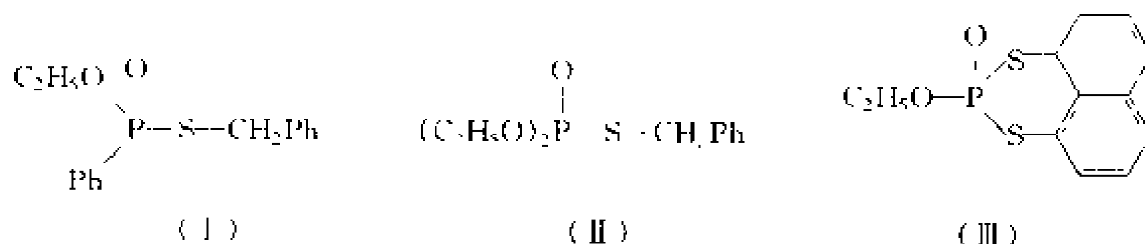
（Ⅲ）



（Ⅳ）

(36) 有机磷杀菌剂 organophosphorous bactericide

分子中含有碳—磷键，且能杀灭、抑制病毒或病原物的有机磷药剂称为有机磷杀菌剂。实际应用中把含C—O—P键和C—S—P键具有杀菌效果的有机化合物也叫为有机磷杀菌剂。目前使用较多的是防治稻瘟病的有机磷杀菌剂，例如，乙苯稻瘟净(Ⅰ)、稻瘟净(Ⅱ)、克瘟散(Ⅲ)等，其构造式如下：



(37) 有机氟化合物 organofluoric compound

分子中含有碳－氟键的有机化合物称为有机氟化合物。它们大致可分为三类。①氟氯代烷，主要用于制冷剂和气雾剂(见氟利昂词条)。②全氟烃类和全氟醚、酸、叔胺，其中全氟烷烃具有高度的化学稳定性。如全氟庚烷是具有耐氧化剂、耐高温的润滑油；全氟烯烃如四氟乙烯是聚四氟乙烯的单体；全氟萘烷和全氟叔胺等饱和有机化合物经乳化而成的白色乳液(称为白色血液)，作为血液的代用品用于临床获得成功。③含氟高聚物具有优良的耐高温、低温，耐化学腐蚀等优良性能。如俗称塑料王的聚四氟乙烯，由偏氟乙烯和全氟丙烯共聚而成的全氟橡胶(称维通橡胶)等，广泛用于国防、航天、石油、化工、机械等部门，如登月服的防火涂层，耐腐蚀管道、容器，服装，耐磨轴瓦、公路铁路桥梁滑动衬垫，密封垫等。

(38) 氟利昂 freon

氟利昂是商品名称，为freon的音译，化学名称氟氯烷。大多数是甲烷或乙烷的含氟和氯或溴的衍生物。常见的品种如下表所列：

商品名称	化学式	化学名称	相对密度	熔点/℃	沸点/℃
氟利昂-11	CCl_3F	一氟三氯甲烷	1.487(20℃)	111	23.77
氟利昂-12	CCl_2F_2	二氟二氯甲烷	1.486(-29.8℃，液)	158	29.8
氟利昂-13	$CClF_3$	三氟一氯甲烷	1.703(-130℃)	182	82
氟利昂-14	CF_4	四氟甲烷或四氟化碳	1.62(-130℃)	-191	128
氟利昂-22	$CHClF_2$	二氟一氯甲烷	1.2130	160	40.8

商品名称*	化学式	化学名称	相对密度	熔点/℃	沸点/℃
氟利昂－113	$C_2Cl_3F_3$	1,1,2－三氟－1,2,2－三氯乙烷	1.576(20℃)	－35	47.57
氟利昂－114	$C_2Cl_2F_4$	1,1,2,2－四氟－1,2－二氯乙烷	1.470(20℃)	－94	3.55

* 表中商品名称氟利昂所带的代号数字是根据如下规则得来：第一个数字是碳原子的数目减去1，第二个数字是氢原子的数目加上1，第三个数字是氟的数目，氯原子数目不标出。

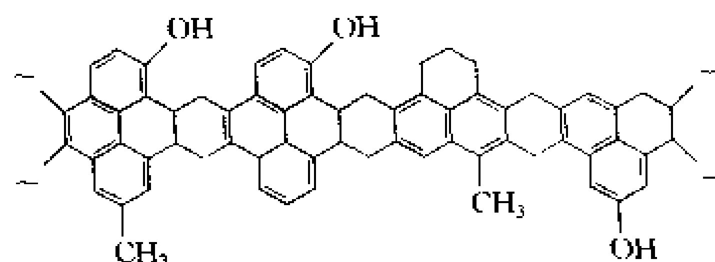
氟利昂化学性质不活泼，不燃烧，与空气混合不爆炸，200℃以下对金属不腐蚀，大量用作制冷剂、冷冻剂和气雾剂。但已发现它对大气臭氧层有破坏作用，因而新的制冷剂将逐渐代替氟利昂类制冷剂。

(十二) 煤和石油

(1) 煤 coal

亦称煤炭，是古代植物长期埋藏在地下，经复杂的变化逐步形成的可燃性固体。

煤中有机质的主要元素是碳，其次是氢，还有氧、氮和硫等。其结构极其复杂，目前还没完全清楚。近似组成为$(C_{135}H_{97}O_9NS)_n$。煤中存在的典型结构为：



其中含有稠合芳环和氢化芳环。煤中无机质的主要元素是硅、铝、铁、钙、镁等，它们以矿物形式存在。煤经干馏、汽化、液化和直接化学加工等可以产生煤气、煤焦油、焦炭、液体燃料和化工产品等。

(2) 煤干馏 coal carbonization

煤隔绝空气加热分解为气体(煤气)、液体(煤焦油)和固体(焦炭、中温焦或半焦)产物的过程叫做煤干馏。按加热终温不同，分为高温干馏(900～1100℃，即焦化)、中温干馏(700～900℃)和低温干馏(500～600℃)。高温干

馏是应用最早至今仍然是一个重要的加工方法，主要用于生产冶金焦炭，所产煤焦油是工业上获得芳烃的一个来源。中温干馏制得中温焦可用作无烟燃料，中温煤焦油高级酚含量较高，经过加氢可制成高辛烷值汽油。低温干馏所产固体产物叫半焦（又称低温焦），可用作制造发生炉煤气、水煤气等的原料，也可用作锅炉燃料或家用燃料，所产煤焦油是人造石油重要来源之一。煤干馏生成的煤气可作燃料和化工原料

(3) 煤气 coal gas

泛指以煤为原料经加工制得的含有氢、一氧化碳和甲烷等可燃性组分的混合气体。根据加工方法、煤气组成和用途的不同，煤气种类很多，名称各异。煤干馏得到的气体称为焦炉煤气或焦炉气，主要成分是氢、甲烷和一氧化碳，也含有少量的乙烷、乙烯、氮和二氧化碳等。煤汽化得到的有发生炉煤气（亦称空气煤气）、水煤气和半水煤气。将空气吹入炉中汽化固体燃料所得到的煤气，称发生炉煤气，主要成分是氮和一氧化碳。由蒸汽和赤热的无烟煤或焦炭在煤气发生炉中作用而产生的煤气称水煤气，主要成分是氢和一氧化碳，以及少量二氧化碳等。蒸汽和空气（或富氧空气）一起吹入煤气发生炉中与赤热的无烟煤或焦炭作用而产生的煤气称半水煤气，是水煤气和发生炉煤气的混合气体。煤气是气体燃料，也是化工原料，用于合成氨、合成甲醇等。

(4) 合成气 synthesis gas

合成气是以一氧化碳和氢气为主要组分，用作化工原料的一种原料气。合成气的原料范围很广，可由煤或焦炭等固体燃料汽化产生，也可由天然气和石脑油等轻质烃类制取，还可由重油经部分氧化法生产。由于原料、生产方法以及用途的不同，其组成（体积分数）也有很大差别，一般为：H_2 32%～67%，CO 10%～57%，CO_2 2%～28%，CH_4 0.1%～14%，N_2 0.6%～23%。

(5) 煤焦油 coal tar

煤干馏所得到的液体产物称为煤焦油。褐色至黑色。分为高温煤焦油（高温干馏产物）、中温煤焦油（中温干馏产物）和低温煤焦油（低温干馏产物）。

高温煤焦油含有大量沥青，以及多种有机化合物。已被鉴定的达480余种，从中可以单独分离出来的有200余种。工业上将煤焦油集中加工，分离可得萘、蒽、酚、吡啶、喹啉等多种化合物。工业上广泛应用的煤焦油产品约为30～40种，其中萘、蒽、吡啶、喹啉、咔唑等的一个重要来源是煤焦油。

中温煤焦油中高级酚含量较高，用于制液体燃料和化学工业原料等。

低温煤焦油中烷烃含量多，芳烃含量少，是人造石油的重要来源之一。

(6) 焦炭 coke

焦炭是一种固体燃料，通常是指煤经高温干馏（即焦化）得到的固体产物。

银灰色，质轻多孔，有金属光泽。主要成分是碳，含量高于96%（质量），热值约为$29MJ\cdot kg^{-1}$。主要用于冶炼、铸造、汽化造气和生产电石，也可用作燃料。

(7) 石油化学 petroleum chemistry

是化学学科的一个分支。石油化学是研究石油的组成、结构、性质，以及在加工成为各种产品过程中的化学问题的一门学科。

(8) 石油化学工业 petrochemical industry

在化学工业中，以石油为原料生产化学品的，叫做石油化学工业，简称石油化工。广义上讲，石油化工包括天然气化工。

石油化工以石油和天然气为原料，经过油气加工处理及常、减压蒸馏，可以得到甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等轻烃以及石脑油、煤油、柴油、重质燃料油等馏分油。轻烃和馏分油经裂解可生产乙烯，同时副产丙烯、丁烯、丁二烯和芳烃；轻烃裂解也可制乙炔；轻油（60～140℃馏分）经催化重整可得苯、甲苯、二甲苯等芳烃；轻油和天然气经蒸气转化、重油经部分氧化可生产合成气。由以上生产的四类石油化工基础原料——烯烃、炔烃、芳烃和合成气可进一步生产醇、醛、酮、羧酸、环氧化合物等各种重要的有机化工产品以及合成塑料、合成纤维和合成橡胶等合成材料。

国际上常用乙烯的产量来衡量一个国家的石油化工发展水平。

(9) 石油 petroleum

石油是多种碳氢化合物的混合物。碳氢化合物主要有正构烷烃（直链烷烃）、异构烷烃（支链烷烃）、环烷烃和芳烃。此外，还含有少量的非烃类化合物，如含硫化合物（硫化氢、硫醇、噻吩等）、含氧及含氮化合物（吡咯、吡啶、蒽醌、呋喃等），以及痕迹量的铁、铝等金属元素。化学分析表明，一般原油平均碳含量为83%～87%，氢为11%～14%，氢碳原子比为1.65～1.95，氧含量为0.1%～2%，氮为0.1%～2%，硫为0.5%～7.5%，金属元素以痕迹量存在。

石油按其主要组成不同分为烷基（石蜡基）石油——以开链烷烃为主要成分的原油；环烷基石油——以环烷烃为主要成分的石油；中间基石油——烷烃和环烷烃含量均较高；芳香基石油——芳香烃含量一般可高达5%～10%。

石油的色泽依产地与成分不同可从黄色到红褐色、深褐色、黑色不等。颜色越深，石油的相对密度越大。

石油经炼制可产生汽油、煤油、柴油等轻质燃料，以及润滑油、石油沥青、石油焦等产品。此外，还可得烯烃（乙烯、丙烯、丁烯等）和芳香烃（苯、甲苯、乙苯及二甲苯等）基础有机化工原料。

(10) 天然气 natural gas

天然气是一种从地层下面开发的可燃性气体。主要成分是甲烷，此外，还

含有乙烷、丙烷、丁烷，以及二氧化碳、硫化氢、氮、氦、氩等。

只含有甲烷和乙烷成分的天然气称为干性天然气，简称干气，多由非油田产生。除了甲烷和乙烷外，还含有丙烷、丁烷和更高级烷烃的天然气称为湿性天然气，简称湿气，多由油田产生。与原油共生的天然气称为油田气或油田伴生气。划分干气和湿气尚没有严格的界限。

天然气是一种重要的能源，广泛用作燃料。此外，还是重要的化工原料，主要用于生产合成氨、甲醇、乙炔、二氯甲烷、四氯化碳、硝基甲烷、炭黑以及提取氦气。

(11) 石油醚 petroleum ether

石油醚为轻质石油产品，是无色透明易挥发的液体，与乙醚相似，故又称石油醚。有 30～60℃，60～90℃ 和 90～120℃ 沸程规格的石油醚。溶于乙醚、氯仿、苯、动植物油脂等。由直馏汽油或铂重整抽余油加工得到。广泛用作溶剂。

(12) 石脑油 petroleum naphtha

石脑油是一种轻质石油馏分，其沸点范围一般为 30～220℃（相当于粗汽油），故又名粗汽油，也称石油英。石脑油有轻石脑油和重石脑油之分。轻石脑油是 60～145℃ 的馏分，主要用作重整原料制备芳烃；重石脑油是 60～180℃ 的馏分，主要用于生产高辛烷值汽油。30～220℃ 全馏分，可用作合成氨的原料。

(13) 石油焦 petroleum coke

渣油在焦化装置中进行深度裂解得到的残余物为石油焦。石油焦是黑色多孔带有金属光泽的固体。本质上是一种部分石墨化的炭素，元素组成主要是碳。

石油焦按加工方法的不同分为生焦和熟焦，由延迟焦化得到的叫生焦，又称原焦。生焦经煅烧（1300℃）处理得到熟焦，又称煅烧焦。按显微结构形态的不同分为海绵（状）焦（又称普通焦）、蜂窝（状）焦、针状焦（又称优质焦）。按含硫量的高低分为高硫焦（含硫量高于 4%）、中硫焦（含硫量 2%～4%）和低硫焦（含硫量低于 2%）。

石油焦用于制石墨、冶炼和化工等工业。

(14) 裂化 cracking

在加热条件下，使大分子烃裂解成为小分子烃的一种石油炼制过程叫做裂化。主要用来裂化减压柴油或重油以生产轻质油或改善重油的质量。裂化按其反应条件的不同，分为热裂化、催化裂化、加氢裂化和减粘裂化。

(15) 热裂化 thermal cracking

热裂化通常是在500－600℃、气相条件下进行的，不需要催化剂，常压或0.3～1MPa压力。它是石油炼制的一种老工艺，主要用来裂化减压柴油和重油以生产轻质油。

热裂化是按自由基机理进行的。在热裂化产品轻质油中，汽油产品的辛烷值低，稳定性差。轻质油的产率也低，裂化气中 C_3 和 C_4 含量低。因此，热裂化已被催化裂化代替。但是，不以生产轻质油为主要目的的"减粘裂化"至今尚有广泛的应用。减粘裂化是早期发展的一种工艺，是一种浅度热裂化，是为了将重质高粘度油料(如常压重油、减压渣油等)转化为低粘度、低凝点的燃料油。反应温度为470～490℃，压力0.39MPa。减粘裂化是利用高粘渣油生产燃料油的一种重要方法。

(16) 催化裂化 catalytic cracking

在催化剂作用下，常压，460～530℃，使减压柴油或常压重油进行裂化的一种石油炼制过程叫做催化裂化。最早使用的催化剂是活性白土，后来用硅铝微球催化剂，近年来则普遍采用分子筛催化剂。

催化裂化是按碳正离子机理进行的。在催化剂作用下，除发生裂化产生较小分子的烃外，还发生异构化、芳构化、缩合、脱氢和环化等反应。裂化产物中异构烃和芳香烃含量增多，汽油辛烷值增高(研究法90～92，马达法80左右)。催化裂化产品除高辛烷值汽油外，还有柴油、干气[C_2 以下的烃，约含10%～20%(质量)]、液化石油气(C_3～C_4 烃)。液化石油气中，C_3 和 C_4 烯烃含量高，可达50%左右，是重要的化工原料。催化裂化是石油炼厂炼制石油的一个重要方法。

(17) 加氢裂化 hydrocracking

加氢裂化是重质油在催化剂作用下，大约10MPa压力，370～430℃，在氢气存在下进行裂化的一种石油炼制过程。它是60年代发展起来的炼油工艺，可以生产汽油或重整原料(石脑油)、航空煤油、低凝固点柴油。催化剂由金属组分和载体组成，金属组分是镍、钼、钨、钼、钴和钯等，载体是 Al_2O_3、$SiO_2 \cdot Al_2O_3$、分子筛等。

在加氢裂化过程中，除了发生裂化、异构化和缩合外，还发生加氢、多环脂烃及多环芳烃的开环，含硫、氧及氮的有机物的氢解等反应。产品几乎全为饱和稳定的碳氢化合物，芳烃含量少，有机化合物中的硫、氧及氮经氢解转化为硫化氢、水和氨而被除去。重质油加氢裂化产品质量好、产率高，已成为石油炼厂炼制石油的一个重要方法。

(18) **裂化气** cracking gas

重质油裂化为轻质油时产生的气体称为裂化气。随裂化过程不同，有热裂化气、催化裂化气、减粘裂化气及加氢裂化气。即使同一裂化过程，原料、反应温度、压力、催化剂不同，裂化气组成与产量也各异。一般说来，热裂化气中 $C_3 \sim C_4$ 含量低。减粘裂化因操作条件较热裂化缓和，气体生成量较少。与热裂化相比，催化裂化气中 C_3 和 C_4 量较多，而 C_4 中异构烷烃和异构烯烃量较多，二烯烃量极少。加氢裂化气量较大，其中烯烃含量极少，异构烷烃含量较高。

(19) **裂解** pyrolysis

石油馏分在高于700℃温度下进行深度裂化的一种加工过程称为裂解。其目的是为了得到低级烯烃——乙烯、丙烯及丁二烯等，同时副产裂解汽油。裂解原料最早是乙烷、丙烷、丁烷等，后来扩展到石脑油、煤油、轻柴油和重柴油。烃类裂解现在已成为生产乙烯的主要方法。

裂解反应很复杂。在高温下，烃除了发生碳碳键的断裂外，还能发生脱氢、异构化、环化、聚合和焦化等一系列十分复杂的反应。因此，在生成烯烃的同时，还生成炔烃、二烯烃、芳烃和焦油。

裂解副产的裂解汽油经净化和分离可得芳烃(苯、甲苯和二甲苯等基本有机化工原料)，以及异戊二烯、环戊二烯等。

(20) **裂解气** pyrolysis gas

烃类裂解生成的气体混合物称为裂解气。其中含有氢气和多种烃类。除主要产品乙烯外，还有丙烯、异丁烯、丁二烯，相当数量的甲烷，以及少量的乙烷、丙烷、丁烷、C_5 馏分、炔烃、硫化物(如 H_2S)和碳的氧化物等。裂解气的组成和产率依原料组成和裂解深度而异。裂解原料油越轻，原料中烷烃含量越高，裂解深度越大，裂解气中的乙烯产率越高。以石脑油为原料的裂解气，约含乙烯21%～28%、丙烯13%～17%、丁二烯4%～8%(质量分数)。裂解气经净化和分离后，可得所需纯度的乙烯、丙烯及丁二烯等基本有机化工原料。

(21) **裂解汽油** pyrolysis gasoline

裂解汽油是烃类裂解制乙烯时的轻质液体副产物。其组成和产率与裂解原料、裂解条件及方法有关。裂解原料油愈重，裂解原料油中芳烃含量愈高，裂解汽油的产率愈高。相同的裂解原料，裂解深度愈深，裂解汽油中芳烃的含量愈高。

裂解汽油经加氢处理使烯烃饱和后，可生产高辛烷值汽油，或做芳烃的抽提原料，经二甘醇、三甘醇、环丁砜、N－甲基吡咯烷酮或二甲基亚砜等抽提分离即可得到苯、甲苯和二甲苯。抽提芳烃之后的抽余油，是较好的重整原料，

可进一步生产芳烃。因此裂解汽油已成为生产芳烃的重要原料。

(22) 重整 reforming

汽油馏分中烷烃分子或其它烃分子重新排列成支链较多的烷烃、环烷烃和/或芳烃等新分子的过程叫做重整。重整是石油炼制中生产高辛烷值汽油或芳烃的一个过程。根据反应条件的不同，重整分为热重整和催化重整。

(23) 热重整 thermal reforming

在高温高压下进行的重整过程叫做热重整。热重整产品(汽油)的辛烷值(研究法)最高只有80，且稳定性差，收率低，自催化重整问世后，此法已被淘汰。

(24) 催化重整 catalytic reforming

在催化剂作用下，汽油馏分进行的重整过程叫做催化重整。根据催化剂的类型，分为铂重整、铼重整、双金属重整和多金属重整(后两种也多以铂为第一金属组分)。催化重整的目的是生产高辛烷值汽油或芳烃。如果以生产高辛烷值汽油为目的，原料油的沸点范围是60～180℃(即"宽馏分重整")；如果以生产芳烃为目的，原料油的沸点范围是60～140℃(即"窄馏分重整")。

重整过程中主要发生了环烷烃芳构化(脱氢)、烷烃芳构化(环化脱氢)，以及异构化和加氢裂化等反应。常用的催化重整是铂重整，温度482～538℃，压力1.414～1.919MPa。铂重整已成为炼制石油的一个重要方法。

(25) 辛烷值 octane number

辛烷值是汽油抗爆性的表示单位。辛烷值大小与汽油的组成有关。一般情况是，芳烃的抗爆性好，辛烷值大；环烷烃和支链烷烃次之；直链烷烃抗爆性最差，辛烷值最小。规定异辛烷(2,2,4－三甲基戊烷)辛烷值为100，正庚烷辛烷值为零。在规定条件下，将汽油样品与标准燃料(异辛烷与正庚烷混合物)相比较，若二者抗爆性相同，则标准燃料中异辛烷的体积分数即是该汽油的辛烷值。

(26) 十六烷值 cetane number

柴油机燃料的点燃性用十六烷值表示。十六烷值高的柴油，着火快，容易起动，输出功率大。反之，则着火慢，燃烧不均匀，容易发生爆震。十六烷值的大小与柴油的组成有关，一般顺序是：直链烷烃＞烯烃＞环烷烃＞支链烷烃＞芳烃。规定正十六烷的十六烷值是100，α－甲基萘的十六烷值为零。将柴油样品与标准柴油(正十六烷和α－甲基萘的混合物)在标准柴油机中进行比较，若两者燃烧性能相同，则标准柴油中正十六烷的体积分数即是样品的十六烷值。近年来改用较易合成的2,2,4,4,6,8,8－七甲基壬烷(HMN)代替α－甲基萘，规定其十六烷值为15。标准燃料的十六烷值则用下式计算(φ代

表体积分数)：

$$十六烷值 = 100 \times \varphi_{十六烷} + 15 \times \varphi_{HMN}$$

加入少量的添加剂(如硝酸戊酯或己酯)可提高柴油的十六烷值。

(27) 润滑油 lubricating oil

液体润滑剂通常称为润滑油。润滑油用途广泛，用量也大，是润滑剂的主流。

润滑油按其来源分为植物油、石油基润滑油和合成润滑油，其中石油基润滑油占全部润滑油的97%以上。因此，通常所言润滑油均指石油基润滑油。石油基润滑油是从石油得到的润滑油馏分和渣油馏分，经加工制成润滑油基础油，加入适当添加剂后，即成为润滑油产品。添加剂的种类有：抗氧化剂、防锈剂、降凝剂、抗泡剂、粘度指数改进剂等。

润滑油在工业生产上用途广泛，如用作冷冻机油、真空泵油、液压油、齿轮油、汽车发动机油、船用发动机油等。

(28) 润滑脂 lubricating grease

润滑脂在常温下一般是半固体状态，是在润滑油中加入稠化剂和添加剂制成的。某些常用的润滑脂俗称"黄油"。润滑脂中润滑油主要是矿物油和合成润滑油，占75%；稠化剂有固体烃、脂肪酸金属盐(如钙皂、钠皂、锂皂等)、有机膨润土等，占5%～25%；添加剂有抗氧剂、防锈剂、抗磨剂、稳定剂及润滑脂结构改善剂等。

润滑脂密封及粘附性能良好，故可简化密封结构。与润滑油相比，润滑脂使用温度范围宽，寿命长，用于润滑轴承和齿轮等。

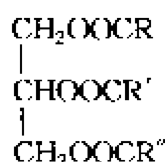
(十三) 油脂、蜡和表面活性剂

(1) 油脂 fatty oil

油脂是油和脂肪的总称。习惯上把室温下是固体或半固体的叫脂肪，是液体的叫油。来自动物的大多是脂肪，如猪油、牛油、羊油等。来自植物的大多是油，如花生油、豆油等。天然油脂都具有一些气味，有些油脂具有令人愉快的气味，如芝麻油；有些油脂具有令人作呕的恶臭，如鱼油。大多数油脂中含有各种类胡萝卜素，从而使油脂呈黄至红色；也有些油脂由于含有叶绿素或类似的化合物而呈绿色，如橄榄油。油脂比水轻。不溶于水；除蓖麻油溶于酒精外，其它微溶于酒精；溶于乙醚、氯仿、四氯化碳、二硫化碳、苯和石油醚等溶剂中。

油脂的主要成分是直链高级脂肪酸和甘油生成的酯。甘油是三元醇，可以和三个相同的脂肪酸生成甘油酯，也可以和不同的脂肪酸生成混合的甘油

酯。油脂中大多是混合甘油酯。其结构如下：



$$
\begin{array}{l}
CH_2OOCR \\
| \\
CHOOCR' \\
| \\
CH_2OOCR''
\end{array}
$$

脂肪酸一般是十个碳原子以上的偶数饱和及不饱和一元酸。常见的饱和酸是：月桂酸（十二酸）、豆蔻酸（十四酸）、软脂酸（十六酸）、硬脂酸（十八酸）等。不饱和酸有油酸（顺－9－十八碳烯酸）、亚油酸（顺，顺－9，12－十八碳二烯酸）、亚麻酸（顺，顺，顺－9，12，15－十八碳三烯酸）等，其中分布最广的是油酸。油脂有多种分类方法。根据油脂在空气中成膜情况分为：干性油、半干性油和不干性油。可以通过测定油脂的酸值、碘值、皂化值、Reichert－Meissl 值和脂肪酸的凝固点等方法鉴别油脂。

油脂广泛存在于自然界中。除食用外，油脂广泛用于制造肥皂、脂肪酸、甘油、油漆、润滑油等。

(2) 植物油 vegetable oil

从植物的果实、种子、胚芽中得到的油脂称为植物油。如花生油、豆油、亚麻油、蓖麻油、菜子油等。植物油的主要成分是直链高级脂肪酸和甘油生成的酯，脂肪酸除软脂酸、硬脂酸和油酸外，还含有多种不饱和酸，如芥酸、桐油酸、蓖麻油酸等。因此，植物油中不饱和酸的含量一般比动物脂肪多，碘值高于70。

一般用压榨法或溶剂提取法制得。主要供食用，也广泛用于制造肥皂、甘油、脂肪酸、润滑油、油漆等。

(3) 动物脂肪 animal fat

在许多动物体内，存在大量油脂，多数为脂肪。动物脂肪主要贮藏在动物的皮下脂肪组织和腹腔内，海产动物和鱼类的脂肪大部分存在于肝脏中。此外，还有的脂肪以乳化状态存在于哺乳动物的乳内，例如奶油。动物脂肪的主要成分是直链高级脂肪酸和甘油生成的酯，脂肪酸主要是软脂酸、硬脂酸和油酸。其中饱和脂肪酸的含量，一般比植物油多。动物脂肪的碘值一般在 70 以下。脂肪中油酸含量愈高，熔点愈低（如猪油、鲸油、鹅油）；反之，熔点愈高（如牛油、羊油）。

一般用熬制法得到。主要供食用，也用于制造肥皂、甘油、硬化油、润滑油和制革等工业。

(4) 干性油 drying oil

涂布成薄膜后在空气中于室温下就能干燥成固体涂膜的油脂叫做干性

油。组成干性油的脂肪酸,含有较多的有三个双键的脂肪酸。干性油不饱和程度较大(碘值在 130 以上),因此曝露在空气中容易氧化并聚合,形成一层硬性干燥薄膜,如桐油、亚麻油、苏籽油、巴西果油等。一般为黄色液体。用以制造油漆、油墨、油布,也可制造肥皂、润滑剂等。

(5) 非干性油 non - drying oil

涂布成薄膜后在空气中即使在较高温度时,也不干燥成固体涂膜的油脂叫做非干性油。组成非干性油的脂肪酸只含有少量双键数大于一的不饱和酸,非干性油不饱和程度较低(碘值在 100 以下),因此曝露在空气中,即使在较高温度下也不能经氧化等形成一层硬性干燥薄膜,如蓖麻油、椰子油、橄榄油等。一般为黄色液体。可制造肥皂、润滑油等。

(6) 半干性油 half - drying oil

涂布成薄膜后在空气中加热后才能干燥成固体涂膜的油脂叫做半干性油。组成半干性油的脂肪酸主要是有两个双键的脂肪酸。半干性油不饱和程度介于干性油和非干性油之间,碘值为 100～130,如豆油、棉子油、红花油、烟草籽油等。一般为黄色至红棕色液体。有些可供食用,也用以制肥皂、油漆等。

(7) 肥皂 soap

肥皂是高级脂肪酸的金属盐的总称。通常是指高级脂肪酸的钠盐和钾盐,即钠肥皂和钾肥皂。钠皂质硬叫硬皂,钾皂质软叫软皂。钠皂和钾皂是水溶性的,溶于水后具有乳化、去污、润湿、发泡等作用。肥皂是最早用的、也是最通用的表面活性剂。大量用于洗涤和纺织等工业中,有洗涤皂、工业皂、香皂、药皂等。

肥皂以油脂为原料与苛性钠溶液经皂化反应制备,或以脂肪酸为原料与苛性钠(或碳酸钠或钾)经中和作用制备。

(8) 皂化 saponification

原来指动植物油脂与碱作用生成肥皂(高级脂肪酸盐)和甘油的反应。若用氢氧化钠,则得到高级脂肪酸钠盐(硬皂);若用氢氧化钾,则得钾盐(软皂)。现在皂化一般是指酯与碱作用,生成相应的酸、盐和醇的反应,即酯的碱性水解反应。肥皂工业则指苛性碱与中性油脂、苛性碱与脂肪酸或碱金属碳酸盐与脂肪酸反应生成肥皂的过程。

(9) 皂化值 saponification value

皂化值是皂化 1g 试样所需要氢氧化钾的质量(mg)。测定时加入过量的氢氧化钾乙醇溶液,加热充分皂化后,再用标准酸溶液反滴定。

$$皂化值 = \frac{(V_0 - V) \times c(HCl) \times 56.11}{m \times 1000}$$

式中 m——试样质量,mg;

$c(HCl)$——盐酸标准溶液的浓度,$mol \cdot L^{-1}$;

V_0——滴定空白所耗盐酸标准溶液的体积,mL;

V——滴定样品所耗盐酸标准溶液的体积,mL。

能在碱溶液中水解或反应的物质都能产生干扰,如酸酐、酰胺、腈和醛等。皂化值是油脂、矿物油、含蜡油、氧化蜡等油品的一项质量指标。一般说来,游离脂肪酸多,皂化值高;形成酯的脂肪酸相对分子质量小,皂化值也高。

(10) 碘值 iodine number

100g 样品所吸收碘的质量(g)叫做碘值,也即样品所能吸收碘的质量分数。它是表示有机物不饱和程度的一种指标。碘值愈大,不饱和程度愈大。例如干性油的碘值在 130 以上,半干性油的碘值在 100～130 之间,不干性油的碘值在 100 以下。

(11) 酸值 acid number

中和 1g 有机物中的酸性成分所需氢氧化钾的质量(mg)叫做酸值。其大小反映了试样中游离酸(主要是脂肪酸)含量的多少。主要用于油脂和蜡的测定。未成熟种籽的油脂,其游离脂肪酸的含量比成熟的多,酸败也使游离脂肪酸的量增多,因此从酸值数据可判断油料种籽的成熟程度和酸败变质的程度,以确定油脂品质的好坏。通常情况是酸值越高,说明油脂的质量越差,越不新鲜。酸值也用于肥皂、涂料、树脂、增塑剂等的测定。

(12) 不皂化物 non - saponifying

皂化时不能皂化的成分称为不皂化物,一般是 0.5%～2%。但谷类植物油脂含不皂化物较高,约为 2%～6%,米糠油是含有不皂化物最多的植物油脂,可达到或超过 6%。其它植物油脂不皂化物含量较少,为 0.5%～1%。油脂的不皂化物主要是:甾醇、维生素 E 及其它维生素、色素、蜡、脂肪醇和萜烯醇、饱和烃和不饱和烃等。动物脂肪的不皂化物中以胆甾醇为主;植物油脂中则含有较多的植物甾醇和维生素 E 等。

(13) 金属皂 metallic soap

金属皂是由碱金属以外的金属氧化物、氢氧化物或盐类与脂肪酸作用生成的盐,通式为$(RCOO)_xM$(x 为金属 M 所具有的化合价数,R 为开链烃基或脂环烃基)。金属皂可根据金属离子的价分类,分为一价阳离子皂、二价阳离子皂等;也可根据脂肪酸的物质的量与金属的物质的量之比是大于 1、等于 1 还是小于 1,分为酸性皂、中性皂和碱性皂。长链饱和脂肪酸的金属皂几乎是

光泽的。金属皂依金属的不同往往具有不同颜色，铜皂呈绿色，铁皂呈暗红棕色，钴皂呈蓝色、紫色或红色。市售金属皂有固体和液体（或糊状）两种形式。金属皂大多不溶于水。

与肥皂相比，金属皂产量小得多，但用途广泛。如硬脂酸钙用于生产润滑剂、纺织品防水剂、油漆平光剂；锌皂在医药上用作防腐剂、化妆品的润滑剂；钴皂和锰皂用作涂料工业的催干剂；铜皂用作杀菌剂等。

（14）**蜡** waxe

蜡的主要成分是高级脂肪酸与高级一元伯醇形成的酯，此外还含有少量的高级脂肪酸、高级一元醇和高级烷烃。蜡多数为固体，少数为粘稠液体。按来源可分为：植物蜡，来源于植物，如米糠蜡、巴西棕榈蜡等；动物蜡，来源于动物，如虫蜡、鲸蜡等；矿物蜡，来源于矿物，如石蜡。矿物蜡不属于酯类，其主要成分是高级脂肪烃，但因性质与蜡相似，也称为蜡。蜡稳定性好，在空气中不易变质，难于皂化。

一般工业用蜡或日用蜡，不是从结构上鉴定它，而是从其性质上鉴定它，如酸值、碘值、凝固点和 Reichert－Meissl 值等。

（15）**石蜡** paraffin wax

石蜡的主要成分是含 19～35 个碳原子的直链烷烃，片状或带状晶体，未经精制的蜡略带黄色，通过白土精制的为无色。相对分子质量为 300～500，熔点为 30～70℃，相对密度为 0.86～0.94。石蜡产品根据加工深度的不同，分成精白蜡、白石蜡、黄石蜡和食品用石蜡；根据用途可分为皂用蜡、黄蜡和白蜡。各种成品石蜡一般均按熔点来分牌号。

石蜡是由轻质润滑油馏分经溶剂精制和溶剂脱蜡等工艺制备。石蜡可制备肥皂、润滑脂、洗衣粉、火柴、蜡纸、蜡烛、防水剂、电气绝缘材料和包装材料等。

（16）**米糠蜡** rice bran wax

又称糠蜡。由米糠油（用溶剂从新米糠中提取的，含蜡约 4%）提取得到的一种蜡。主要是蜡酸蜂酯（蜡酸为正二十六酸，蜂花醇为正三十醇和正三十二醇的混合物）和蜡酸蜡酯（蜡醇为正二十六醇）。米糠蜡为白色或淡黄色固体，熔点 75～80℃。用于制蜡纸、地板蜡、鞋油等。

（17）**巴西棕榈蜡** carnauba wax，Brazil wax

亦称巴西蜡。从巴西棕榈树叶得到的一种蜡，是重要的植物蜡之一。主要成分是蜡酸蜂花酯（蜡酸为正二十六酸，蜂花醇为正三十醇和正三十二醇的混合物）。巴西棕榈蜡是一种有光泽的黄绿色至棕色固体，质硬而坚韧。其商品熔点 83～91℃，是一种最硬并具有最高熔点的天然商品蜡。它不溶于水，

溶于乙醚、氯仿和四氯化碳、热的乙醇。作为家具、皮鞋、汽车、化妆品等制品的上光剂，也用于制备清漆、磁漆等。

(18) 蜂蜡 bees wax

又称黄蜡或蜜蜡。从蜜蜂的蜂巢得到的一种黄色至灰黄色的固体。蜂蜡中含有正十六酸蜂花酯(约75%)、正二十六酸蜂花酯(约10%)及石蜡(约15%)(蜂花醇为正三十醇和正三十二醇混合物)。蜂蜡无味，不溶于水，溶于乙醚、氯仿和四氯化碳及热的乙醇等，熔点63～64℃。蜂蜡用以制蜡纸，并用于纺织品和皮革的整理。

(19) 虫蜡 insect wax

由昆虫所产生的蜡。有重要经济价值的主要是中国虫蜡和印度虫蜡。中国虫蜡简称中国蜡，又称白蜡或川蜡。是寄生在女贞树或白蜡树上的白蜡虫所分泌的物质。其主要成分为蜡酸蜡酯(蜡酸为正二十六酸，蜡醇为正二十六醇)。虫蜡为白色或淡黄色固体，几乎无臭无味，质脆，有光泽。不溶于水、乙醇，溶于苯，熔点80～85℃。用以制备蜡烛、蜡纸及上光剂等。

(20) 鲸蜡 spermaceti wax

由抹香鲸头部提取出的油腻物经冷却和压榨而得的固体蜡。主要成分是棕榈酸鲸蜡酯(棕榈酸为正十六酸，鲸蜡醇为正十六醇)。鲸蜡为白色，有闪光，无臭。熔点41～52℃。溶于乙醚、氯仿、二硫化碳等。用于制造化妆品、药膏，也用于亚麻的整理和上光等。

(21) 表面活性剂 surfactant

能明显改变液体表面张力或两相间界面张力的物质称为表面活性剂。当其溶于液体(特别是水)后，能使溶液具有润湿、乳化、发泡、分散、洗涤、抗静电等能力。

表面活性剂分子中同时存在亲水基和亲油基，其品种因亲水基和亲油基不同而异。亲油基变化对其性能影响较小；亲水基的变化对其性能则影响较大，因此表面活性剂的分类，一般以亲水基的结构为依据。凡溶于水后亲水基电离生成离子的，称其为离子型表面活性剂；不电离的，称为非离子型表面活性剂。离子型表面活性剂按分子中的离子所带电荷又分为阴离子、阳离子及两性表面活性剂。

阴离子表面活性剂产量最大，应用较广，阳离子和两性表面活性剂产量较小，但具有某些特殊性能及用途。表面活性剂作为润湿剂、乳化剂、破乳剂、发泡剂、消泡剂、浮选剂、抗静电剂、柔软剂、分散剂等广泛应用于纺织、医药、农药、食品、合成纤维、合成橡胶、合成塑料、合成树脂等工业中。

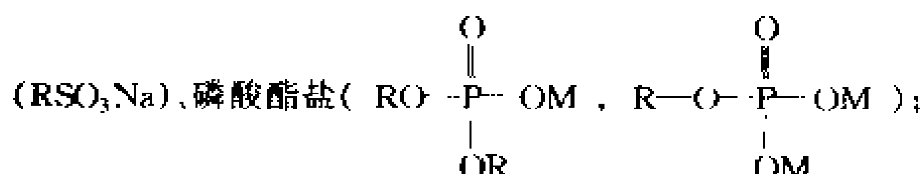
(22) 亲油基 lipophile

有机化合物分子中不能与水分子形成氢键的基团称为憎水基或亲油基。亲油基一般是由长链的烃基构成，种类很多，可分为四大类：脂肪烃基，包括直链烃基和支链烃基；芳香烃基，如苯基、萘基等；脂肪烃基链上有芳基的，如烷基苯基、烷基萘基等；亲油基中有弱的亲水基的，如高分子链的聚氧乙烯基等。

(23) 亲水基 hydrophile

有机化合物分子中能与水分子形成氢键的基团称为亲水基。表面活性剂的亲水基种类繁多，而且亲水基的变化远较亲油基大。亲水基有下列几类：

①有机酸盐：羧酸盐（RCOONa）、硫酸酯盐（$ROSO_2ONa$）、磺酸盐（RSO_3Na）、磷酸酯盐（



）；

②铵盐：包括伯胺、仲胺和叔胺的盐；

③季铵盐；

④羟基、酰胺基（—CONH—）、腈基；

⑤含有醚键的基（—O—）。

(24) 阴离子表面活性剂 anionic surfactant

分子溶于水发生电离后，亲水基是带阴电荷的表面活性剂称为阴离子表面活性剂。按阴离子化学结构分类主要有以下三种。

①羧酸盐：高碳（$C_8 \sim C_{18}$）饱和与不饱和脂肪酸的盐，典型产品是肥皂——高碳脂肪酸的钠盐。

②磺酸盐：重要品种有烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐和烷基萘磺酸盐。其中烷基萘磺酸盐是最早合成品种，至今仍广泛应用于纺织染整工业。烷基苯磺酸盐在表面活性剂中产量居首位，是民用和工业用洗涤剂主要活性部分。烷基磺酸盐的生物降解性能好，且可在酸性、碱性、中性、硬水中使用，常用以制备液体洗涤剂。但易吸湿。

③硫酸盐：大量生产的品种有脂肪醇硫酸盐和硫酸化油。工业生产的硫酸化油有硫酸化蓖麻油、硫酸化牛脂、硫酸化花生油、硫酸化抹香鲸油。

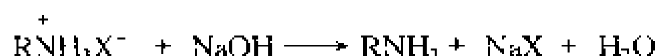
阴离子表面活性剂是表面活性剂中产量最大的一种，与阳离子表面活性剂不能混合使用，因在水溶液中将生成沉淀而失去效力。与两性及非离子表面活性剂可配合使用。常用作洗涤剂、润湿剂、乳化剂和分散剂。

(25) 阳离子表面活性剂 cationic surfactant

分子溶于水发生电离后，亲水基是带阳电荷的表面活性剂称为阳离子表

面活性剂。亲水基绝大多数是含氮原子的阳离子，少数是含有硫、磷原子的阳离子。阴离子通常是氯、溴或乙酸根等。

工业生产的阳离子表面活性剂有铵盐型和季铵盐型。铵盐型有伯铵盐、仲铵盐和叔铵盐。铵盐型阳离子表面活性剂在酸性介质中稳定，但在碱性介质中，胺会游离出来，而失去表面活性：



$$R\overset{+}{N}H_3X^- + NaOH \longrightarrow RNH_2 + NaX + H_2O$$

铵盐型表面活性剂主要用作纤维柔软剂、染料分散剂、沥青乳化剂及矿物浮选剂等。

季铵盐型阳离子表面活性剂使用不受介质影响，在酸性、中性或碱性中均稳定。可用作纤维抗静电剂、染整工业用缓染剂、固色剂及柔软剂，还可用作杀菌剂及护发剂等。

阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂不能混合使用，因混合使用会形成沉淀，失去活性。与两性或非离子表面活性剂可混合使用。

(26) 两性表面活性剂 amphoteric surfactant

分子溶于水发生电离后，亲水基是同时带有阴阳两种电荷的表面活性剂称为两性表面活性剂。在多数情况下，阳离子部分是铵盐或季铵盐，阴离子部分可以由羧酸基、硫酸酯基、磺酸基、磷酸酯基等组成。两性表面活性剂商品多数是羧酸盐型的。主要有以下几种。

①氨基酸型两性表面活性剂：分子中阴离子为羧基阴离子，阳离子为铵阳离子。它们溶于水后生成阴、阳两种离子，在酸性介质中，生成阳离子，为阳离子型表面活性剂；在碱性介质中，生成阴离子，为阴离子型表面活性剂；若介质的 pH 值为该化合物等电点时，则析出沉淀，失去表面活性，故应在偏离等电点时使用。常用的有十二烷基氨基丙酸钠：



$$C_{12}H_{25}\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2COONa$$

②甜菜碱型两性表面活性剂：分子中阴离子为羧基阴离子，阳离子为季铵阳离子。例如二甲基十二烷基甜菜碱：

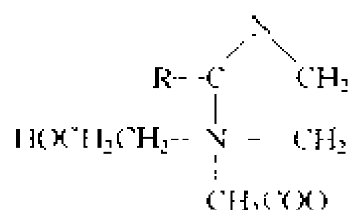


$$CH_3(CH_2)_{11}\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2COO^-$$

甜菜碱型表面活性剂在酸性、碱性和中性介质中都溶于水，即使在等电点时也不失去表面活性，因而可以在任何 pH 的水溶液中使用。

③咪唑啉型两性表面活性剂：分子中阴离子为羧基阴离子，阳离子为季铵阳离子。例如 2 - 烷基 - 1 - 羟乙基 - 1 - 羧甲基咪唑啉（实际构造为线型而

非环状)。



咪唑啉型两性表面活性剂也可在任何 pH 的水溶液中使用。

两性表面活性剂是近年来发展较快的品种，由于它们在使用过程中的低毒性和对皮肤、眼睛的低刺激性，并具有良好的生物降解性、耐硬水性、乳化性、分散性、润湿性、发泡性、抗静电性，以及可以和其它所有类型表面活性剂的配伍性，因此在日用化工、纺织工业、食品、制药、染料、颜料等方面的应用日益扩大。可用作织物整理助剂、染色助剂、分散剂、干洗剂。尽管其价格上还偏高，但由于上述一些优点，在某些场合的应用足以补偿价格偏高的缺陷。

(27) 非离子表面活性剂 non－ionic surfactant

分子溶于水后不发生电离的一类表面活性剂称为非离子表面活性剂。按其亲水基不同，主要分为以下两大类。

①聚氧乙烯型：通式为 $RO(CH_2CH_2O)_nH$，是由含有活泼氢原子的化合物和环氧乙烷反应制备。工业上常用的含有活泼氢的化合物有脂肪醇、烷基酚、脂肪酸、脂肪胺、脂肪酰胺、多元醇、脂肪酸酯、油脂、山梨醇等。市售的非离子型表面活性剂以脂肪醇和烷基酚的环氧乙烷加成物最多。聚氧乙烯型表面活性剂大多溶于水，其应用范围极广，作为洗涤剂、渗透剂、匀染剂、乳化剂等应用于许多工业部门。

②多元醇型：由含有多个羟基的化合物与脂肪酸作用生成的酯或酰胺类化合物。多元醇型非离子表面活性剂安全性高，对皮肤刺激性小，因此除用作纤维的油剂和柔软剂外，还用于食品工业、医药工业及化妆品工业作乳化剂和分散剂。

非离子型表面活性剂稳定性高，不易受酸碱和强电解质的影响，与阴、阳离子型表面活性剂或两性表面活性剂有很好相容性，可复配使用。

(28) 氟表面活性剂 fluoro surfactant

指表面活性剂的碳氢链中的氢原子全部被氟原子所取代的全氟表面活性剂。如 $CF_3(CF_2)_6COONa$。氟表面活性剂具有非常高的热稳定性及化学稳定性。由于氟碳链的强的疏水性，因而表现为高的表面活性，使不长的氟碳链(一般在六个碳原子时)就呈现好的表面活性；氟碳链也表现高的疏油性。因此用氟表面活性剂处理过的制品既防水又防油，可作为纤维的防水、防油、防

污整理剂，高效泡沫灭火剂等。但因价格太贵，只有特殊需要时才使用。

(29) 乳化剂 emulsifying agent

能促使两种互不相溶的液体(如油和水)形成稳定乳浊液的物质称为乳化剂。其作用是降低分散相的表面张力，在分散相的液滴表面形成薄膜或双电层以阻止液滴相互聚集、凝结。乳化剂有水油型(使水分散在油中)和油水型(使油分散在水中)两类。乳化剂大多数是表面活性剂，主要是阴离子型和非离子型表面活性剂。如肥皂($C_{15-17}H_{31-35}COONa$)、十二烷基硫酸钠($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)、对辛基苯酚聚氧乙烯醚[$p-C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$]。

乳化剂应用于农药、食品、化妆品、染料工业及合成橡胶(如氯丁橡胶、丁苯橡胶等的乳液聚合)的生产。

(30) 消泡剂 iron out foaming agent

能防止泡沫形成或使原有泡沫减少或消灭的物质称为消泡剂，也称抗泡剂。常用的消泡剂有甲醇、正丁醇、2－乙基己醇等饱和醇、油酸、邻苯二甲酸酯、液体石蜡和硅氧烷树脂等。其中硅氧烷树脂效果较好。

消泡剂应用于发酵、造纸制浆、涂料、制胶、制糖、污水处理等工业中。

(31) 柔软剂 softener

用于增加纤维制品、橡胶制品、纸张、皮革等物质柔软性的化合物称为柔软剂。纤维制品用的柔软剂主要成分是表面活性剂，使用较多的是多元醇型非离子和季铵盐及铵盐型阳离子表面活性剂。如氯化二甲基二(十八烷基)铵

$(C_{18}H_{37})_2\overset{+}{N}(CH_3)_2Cl^-$。纤维用柔软剂往往是混合物，除柔软效果外，有的还有抗静电、防水、抗撕裂强度等效果，为了强调这些效果，有时称为抗静电柔软剂、防水性柔软剂等。

(32) 洗涤剂 detergent

具有去污作用的物质称为洗涤剂。由必要的活性成分和辅助成分构成。作为必要成分的是表面活性剂，作为辅助成分的有助洗剂、抗沉淀剂，还有荧光增白剂、酶、填充剂等。洗涤剂按用途分为家用和工业用两类；按原料来源分为天然和合成；按产品形态分为粉状、液体和膏状洗涤剂；按洗涤剂的溶液性质分为碱性、中性和酸性洗涤剂。

作为洗涤剂主要成分的表面活性剂有阴离子型、非离子型、阳离子型和两性表面活性剂，其中以阴离子型和非离子型为主，而阴离子型洗涤剂是应用最广泛的一类合成洗涤剂，主要品种有肥皂、烷基苯磺酸钠、烷基硫酸酯盐等。洗涤剂在习惯上常指合成洗涤剂。

(33) 助洗剂 auxiliary detergent

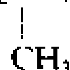
在洗涤剂配方中，为提高洗涤效果添加的助剂称为助洗剂。一般洗涤剂

中，表面活性剂约占 10％～30％，助洗剂约占 30％～80％。助洗剂分无机组分和有机组分两种。合成沸石、碳酸钠、三聚磷酸钠、焦磷酸钠、硫酸钠、硅酸钠等无机盐为助洗剂主要组分；少量有机助剂是羧甲基纤维素等。无机盐能降低洗涤剂临界胶团浓度，使表面活性剂在低浓度时也能很好发挥其洗涤力；还能与多价金属离子螯合，防止金属离子与表面活性剂作用生成不溶物，降低洗涤效果；无机盐还可起碱性缓冲作用。无机盐中三聚磷酸钠是家用洗涤剂中用量最大组分，性能佳，但污染严重。近年来广泛采用沸石代替，既可软化硬水，对污垢又具有良好的抗再附着能力。羧甲基纤维素可防止洗掉的污浊再次粘附在纤维上，还有去除污浊的作用

(34) **生物降解(作用)** biodegradation

在微生物作用下，有机物逐渐分解成为水和二氧化碳的过程称为有机物的生物降解，简称生物降解。为了减轻和消除污染，应该使用容易生物降解的表面活性剂

目前已证实，磺酸型和硫酸酯型阴离子表面活性剂，烷基是直链的比带分支的易于生物降解，支链化程度越高，一般越难于生物降解，特别是分子结构中含有季碳原子的，常是很难生物降解的。非离子表面活性剂的生物降解包括烃链和亲水基两部分，烃链部分与阴离子表面活性剂相同，亲水基为聚氧乙烯链时，聚氧乙烯链越长，越不易生物降解。两性表面活性剂有很好的生物降解性。例如四聚丙烯苯磺酸钠 $(CH_3)_2CH(CH_2CH)_3C_6H_4SO_3Na$ 是过去世界



上产量最大的一种合成洗涤剂，由于不容易生物降解污染环境，已逐步被易于生物降解的直链烷基苯磺酸钠所取代。

(十四) 染　　料

(1) **酸性染料** acid dye

在酸性介质中染色的一类染料称为酸性染料。绝大多数酸性染料含有磺酸基(商品是制成钠盐)，少数含有羧基。溶于水。按其结构的不同，可分为偶氮染料、蒽醌染料、三芳甲烷染料、咕吨及硝基染料等。按染色方法的不同，也可分为强酸性、弱酸性、酸性媒介和酸性络合染料等。

酸性染料色泽鲜艳、色谱齐全。主要用于羊毛和蚕丝的染色，也用于锦纶、皮革、造纸、墨水等方面。对纤维素纤维一般无存色力。

(2) **直接染料** direct dye

在染纤维素纤维(如棉、麻、粘胶纤维等)或蛋白质纤维(如蚕丝、羊毛等)时不需媒染剂而能直接上染的一类染料称为直接染料。此染料分子是具有长

的共轭双键、直线型、且共平面的分子，具有可以产生数个氢键的羟基或氨基，含有水溶性磺酸基或羧基。

直接染料按化学结构分为偶氮型、二苯乙烯型、酞菁型和二噁嗪型。染料分子与纤维素分子通过形成两个以上的氢键以及 van der Waals 力上染纤维。上染能力用直接性笼统说明。直接性的大小用染色平衡时上染的百分率表示：

$$上染百分率 = \frac{平衡时纤维上的染料浓度[D]_f}{初始时染液中染料浓度[D]_s} \times 100\%$$

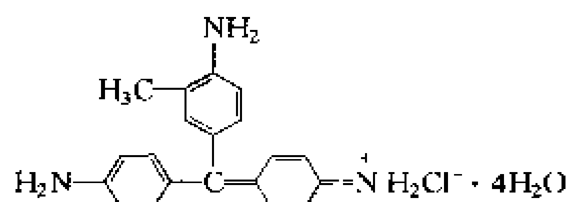
上染百分率高，称为直接性高；反之，称为直接性低。

直接染料依染色操作分为：普通直接染料，直接耐晒染料（耐晒牢度在 5 级以上），直接铜盐染料（由偶氮染料经铜盐处理制得）和直接重氮染料（需做重氮化显色后处理以加深颜色）。

直接染料染色方便，色谱齐全，价格低廉，因而广泛用于各种纤维素纤维、蛋白质纤维及其混纺织物的染色。

(3) 碱性染料 basic dye

在水溶液中能直接离解生成阳离子或与酸成盐后生成阳离子的一类染料称为碱性染料。溶于水。碱性染料又可分为偶氮、二苯甲烷、三苯甲烷、吖啶、吖嗪、噁嗪、噻嗪等类型。例如碱性品红：



碱性染料对纤维素纤维无亲合力，须先用媒染剂在纤维上打底后再染色。颜色浓而鲜艳，但耐晒耐洗牢度差。用于棉、羊毛、蚕丝的染色及纸张、打字色带、色淀照相等的着色。

(4) 阳离子染料 cationic dye

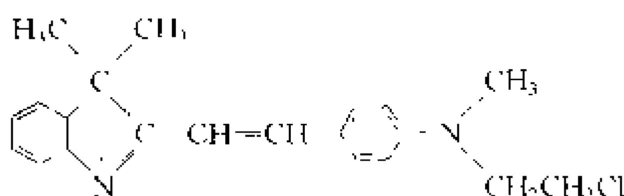
在水溶液中电离，生成带有正电荷的有色离子（鎓离子）的染料称为阳离子染料。阳离子染料根据分子结构中阳离子的性质主要分为两大类。

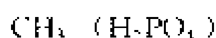
①隔离型：正电荷不是分散在有色共轭体系上，而是定域在某个原子上，其结构有偶氮型和蒽醌型。例如阳离子红 GTL。

②共轭型：正电荷分散在有色共轭体系上，大部分阳离子染料如三芳甲烷、噁嗪、菁类、多次甲基、多氮杂次甲基等属于此类。例如阳离子桃红 FG。



阳离子红 GTL



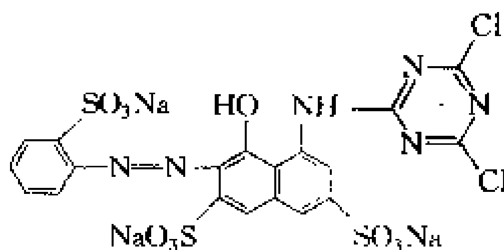


阳离子桃红 FG

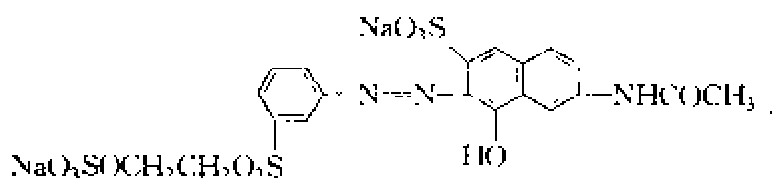
阳离子染料是碱性染料中的一类，但与碱性染料的染色原理不同，阳离子染料是其阳离子与腈纶中第三单体的酸性基团结合而使纤维染色，因而坚牢度高，但易造成染色不匀。因此染色时常加入缓染剂，以改善染色性能。阳离子染料是腈纶纤维染色的专用染料，此外，也可用于改性涤纶和锦纶的染色和印花。

(5) 活性染料 reaction dye

染色时化学性质活泼的基团与纤维发生化学反应的一类染料称为活性染料，亦称反应性染料。大部分活性染料溶于水。活性染料的分子是由母体染料和活性基两个主要部分构成，它们往往通过联接基连接。母体染料包括偶氮、蒽醌、酞菁和甲臢等结构类型的染料。活性基有均三嗪型、乙烯砜型、喹噁啉型、嘧啶型和丙烯酰胺型。其中以均三嗪型和乙烯砜型的活性染料产量最大。如活性艳红 X-B 和活性艳橙 KN-4R：



活性艳红 X-B(均三嗪型)



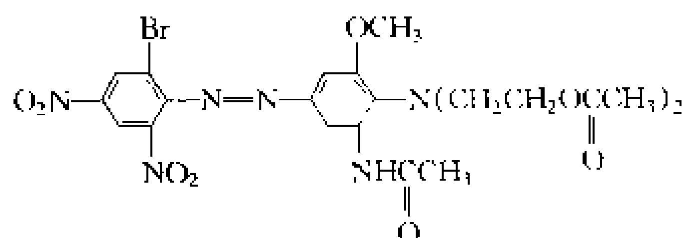
活性艳橙 KN-4R(乙烯砜型)

活性染料分子中含有能与纤维发生反应的基团，染色时染料与纤维发生反应，生成新的共价键，因而大大提高了染色牢度，特别是湿处理牢度好。活性染料应用简便，色泽鲜艳，色谱较齐全，成本较低，用于多种纤维，如棉、麻、粘胶、羊毛、丝及混纺织物的染色和印花。活性染料染色时，伴随着染料的水解。因此，除了上染、固色外，还有后处理阶段，以充分洗除水解的染料。染料固色率一般不超过70%。为提高固色率，近年出现复合活性基（分子中含有两个或两个以上活性基）的活性染料，固色率达85%～95%。

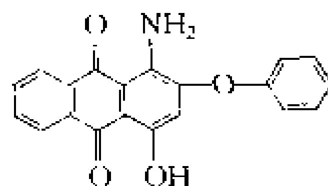
(6) **分散染料** disperse dye

分散染料是一种以分散体形式染色的染料。一般是分子较小、分子结构上不含离子基团，经常是在大量分散剂作用下，分散成均匀而稳定的微小颗粒，才能应用于聚酯纤维、醋酯纤维及其混纺织物的染色和印花。

分散染料主要有偶氮型和蒽醌型，约占全部分散染料的85%左右。偶氮型有黄、橙、红、蓝、紫等色，例如分散深蓝H－GL。蒽醌型有鲜艳的蓝、红、紫色，例如分散红3B。此外还有硝基型、杂环型等分散染料。



分散深蓝H－GL



分散红3B

由于聚酯纤维的憎水性，分散染料一般采用热熔法、高温高压法和载体法染色。染料分子与纤维分子的结合，除了它们之间的van der Waals引力外，染料分子中的—OH，$—NH_2$，—NHR等基团和聚酯纤维分子之间形成氢键也是重要因素。

(7) **冰染染料** ice dye

冰染染料是一种在纤维上形成的不溶性偶氮染料，染色时织物先经过色酚（偶合组分，又称打底剂）处理，然后经过色基（重氮组分，又称显色剂）的重氮盐溶液，这时即发生偶合反应形成显色的偶氮染料固着在纤维上。因显色时用冰冷却，故称冰染染料。

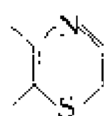
冰染染料商品通常是由色酚和色基两部分组成。色酚大多数是一些含酚羟基化合物。色基是不含磺酸基的芳香伯胺类（或制成盐酸盐或硫酸盐），染料厂也将较难重氮化的色基制成稳定的重氮盐（称为色盐）供印染厂使用，以解决印染厂重氮化的困难。

冰染染料主要用于纤维素纤维的染色和印花，适宜染深色。

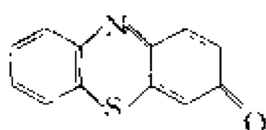
(8) **硫化染料** sulfur dye

硫化染料是芳香族有机化合物与硫或多硫化物反应生成的一类染料。这类染料大部分不溶于水。硫化染料合成简便，成本低，染色方便，日晒及皂洗牢度较好，色谱齐全，但色泽不够鲜艳，没有理想的红色和紫色。

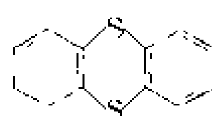
硫化染料的结构还不十分清楚，研究和分析表明，硫化染料中硫原子以含硫杂环和含硫链两种形式存在。含硫杂环有：



噻唑



吩噻嗪酮



噻蒽

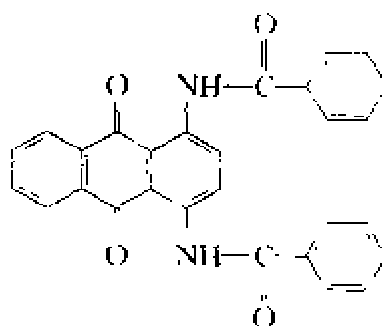
链状结构的含硫链上要有碳硫键（C—S）、二硫键（—S—S—）、亚砜基（—S—，S=O）和二亚砜基（—S—S—，各S=O）。

硫化染料染色时，用还原剂（如硫化钠）还原，生成可溶性的隐色体而上染织物，再经氧化脱色，又恢复成不溶性染料而固着在纤维上。

硫化染料按染色时所用的还原剂不同，分为硫化染料（用硫化钠做还原剂）和硫化还原染料（用保险粉做还原剂）。硫化染料是在碱性条件下染色，仅用于棉及其它纤维素纤维的染色。

(9) **还原染料** vat dye

还原染料是经过还原后才能染色的一类染料。它们不溶于水。分子中含有两个以上的羰基，在保险粉的碱溶液作用下，羰基被还原成羟基而使染料溶于碱溶液，从而使染料对纤维素有亲合力而上染纤维，然后经空气或氧化剂氧化，又恢复成原来的不溶性染料固着在纤维上。在染色过程中要经过还原，故称为还原染料，也称瓮染料。例如还原红 5GK：



还原染料按结构分为蒽醌染料和靛类染料，其中蒽醌染料品种较多。还原染料是所有染料中坚牢度最高的，而且色谱齐全，颜色鲜艳，其鲜艳程度仅

次于碱性染料。可用于棉、麻、粘胶纤维的染色和印花。还原染料还原时必须用强碱，不适用于羊毛及丝等蛋白质纤维的染色，而且匀染性差。因此，将某些还原染料的隐色体制成稳定的可溶于水的硫酸酯而于水中上染，然后通过稀酸水解、再氧化成还原染料固着在纤维上，此类染料称为可溶性还原染料。可溶性还原染料使用过程中不用强碱，可染羊毛、丝等蛋白质纤维，而且匀染性好，但价格较贵，且仅能用于染中色或浅色，难以染得深色。

可溶性还原染料分为溶蒽素（蒽醌还原染料隐色体的硫酸酯）和溶靛素（靛类还原染料隐色体的硫酸酯）两大类，统称印地素。

(10) 偶氮染料 azo - dye

分子结构中具有偶氮基（—N=N—）的一类染料称为偶氮染料。按分子中所含偶氮基的数目分为单偶氮、双偶氮和三偶氮染料等。随着偶氮基数目的增加，染料的颜色加深。

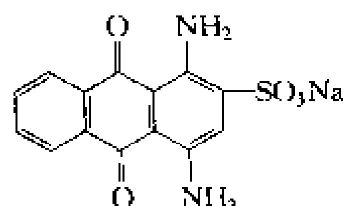
偶氮染料是合成染料中品种最多的一类，包括酸性、媒染、直接、冰染、活性、分散、阳离子等染料及有机颜料等。广泛用于天然纤维和合成纤维的染色和印花，也用于油漆、油墨、塑料、橡胶、皮革、食品等的着色。

(11) 三芳甲烷染料 triarylmethane dye

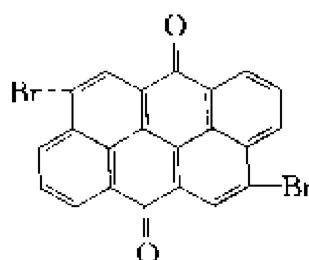
以三苯甲烷为母体结构的一类染料称为三芳甲烷染料。它是最古老的合成染料。根据苯环上取代基的不同分为：具有氨基的、具有磺酸基的和具有羟基的三芳甲烷染料。根据染色方法和染色对象不同，分为酸性和碱性三芳甲烷染料。酸性三芳甲烷染料主要用于羊毛、蚕丝、锦纶等纤维的染色及橡胶、墨水等的着色，碱性三芳甲烷染料主要用于棉、蚕丝和腈纶的染色。

(12) 蒽醌染料 anthraquinone dye

具有蒽醌结构的一类染料称为蒽醌染料。在其分子中含有一个或多个共轭羰基。分为单蒽醌和稠环酮两类。例如：



酸性蒽醌蓝
（单蒽醌类）



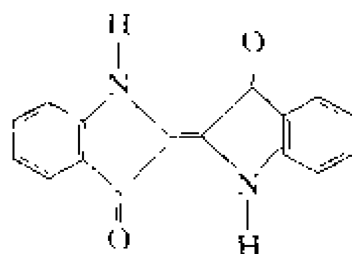
还原艳橙 RK
（稠环酮类）

蒽醌染料一般耐光和耐洗牢度好，大多数色光鲜艳，是数量上仅次于偶氮染料的一类重要的合成染料。按应用分类为酸性染料、酸性媒染染料、分散染

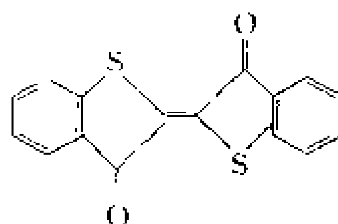
料、活性染料、还原染料和阳离子染料等。

(13) **靛类染料** indigoid dye

靛类染料包括靛蓝及其衍生物、硫靛及其衍生物以及含有半靛结构的染料。

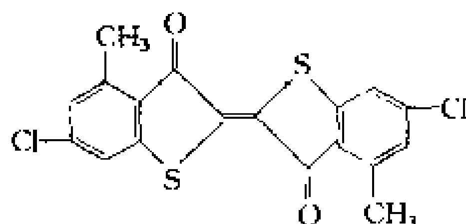


靛蓝



硫靛

按应用分类，靛类染料属于还原染料，例如还原艳桃红 R：



靛类染料应用于纤维素纤维及蛋白质纤维的染色。

(14) **涂料** coating

即通常所说的油漆。最早使用的品种是从漆树的漆叶加工成天然漆或从桐油籽制取熟桐油，后经加或不加天然颜料而制成，因此长期以来把它们叫做油漆。现在，油漆这个词已不能代表其实质，从其功能来看，是将其涂在物体表面上，经过一定时间后，形成具有弹性的硬膜，起保护物体表面作用，或装饰作用，或某种特殊作用(如防水、防化学品等)，因此，称为涂料比较恰当。

涂料由成膜物质、颜料、溶剂和其它辅助材料组成。以成膜物质为基础，分为油性涂料、树脂涂料和油基涂料。油性涂料也称油性漆，是以油为主要成膜物质的涂料。树脂涂料也称树脂漆，是以树脂为主要成膜物质的涂料。油基涂料也称油基漆，是以油和树脂为主要成膜物质的涂料。涂料还根据加与不加颜料分为清漆和色漆。不加颜料的透明漆料叫清漆，加了颜料的清漆叫色漆，有时也叫磁漆。所加颜料从它们所起作用的不同，分为着色颜料、防锈颜料和体质颜料(又称填充料)三类。

(15) **颜料** pigment

颜料是不溶于使用介质(水、油或其它有机溶剂)的一类白色或有色的粉

末状固体。它与染料不同，染料可溶于介质中，使被染物全部染色；颜料不溶于介质中，只能分散在介质中，使物体表面着色。颜料不仅要有一定的色调、饱和度，还要具有比较高的着色力和分散性能，以及比较高的耐光坚牢度。

颜料品种很多。按其来源可分为天然颜料和合成颜料。按其化学组成可分为无机颜料和有机颜料。无机颜料品种少，色谱不够齐全，大多数也不够鲜艳。有机颜料则色谱比较齐全，也比较鲜艳。但是无机颜料一般比有机颜料便宜，而且有较好的机械强度和遮盖力。有机颜料则生产复杂，价格昂贵，因此目前无机颜料的产量大大超过有机颜料。尽管如此，由于有机颜料本身具有的优点，在实际应用中，经常是将有机颜料与无机颜料混合使用，以达到最佳效果。有机颜料还可按有机染料的分类方法分为偶氮型、铜酞菁型、蒽醌型等，其中偶氮颜料约占 60%。

颜料用途很广。主要用于涂料、油墨、塑料、橡胶工业等方面。在合成纤维、造纸、文教用品、化妆品、涂料印花等方面也有一定的用量。

（十五）高分子化合物

(1) 高分子化合物 macromolecular compound

高分子化合物也叫大分子化合物，简称高分子。它是由一种或数种足够数量的小分子——单体，通过共价键重复结合起来的高分子量的化合物。高分子的分子量① 通常高达 $10^4 \sim 10^6$。分子量高到什么程度才算高分子，虽然没有明确的界线，但一般认为普通有机化合物与高分子化合物是以分子量几千这个过渡区为界的，多则达到几百万。而且当化合物的物理、化学性质不再随分子量的增加或减少而改变时即为高分子。

高分子化合物与低分子化合物不同，它不是单一的化合物，而是一系列不同长短、不同大小的高分子化合物的混合物。高分子化合物分为天然高分子化合物和合成高分子化合物。合成高分子化合物主要通过聚合反应合成，也叫聚合物，所以高分子化合物也叫高聚物。

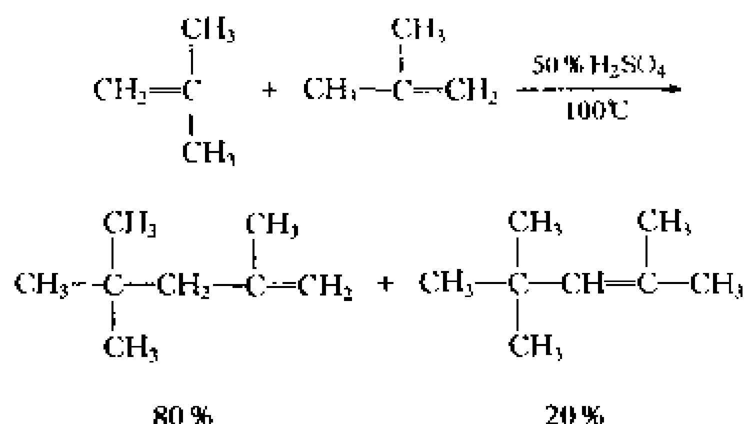
(2) 聚合物 polymer

由一种或数种单一的化合物——单体，经由聚合反应，通过共价键重复连接而成的化合物称为聚合物。

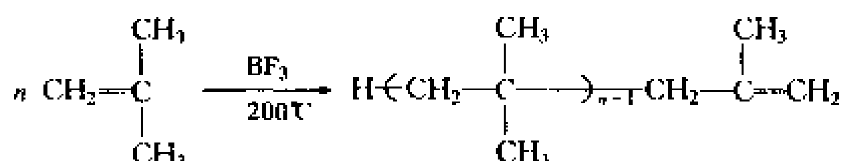
聚合物分为低聚物和高聚物。低聚物的聚合度低、分子量不大，例如二聚异丁烯为低聚物。

---

① 按照国家标准，“分子量”应改为“相对分子质量”。但根据高分子学科的特点，仍用“分子量”一词。



高聚物的聚合度高、分子量很大，例如高聚异丁烯为高聚物。



高聚物即高分子化合物。

(3) 天然高分子化合物 natural high molecule compound

天然高分子化合物是存在于动物或植物中的高分子量的化合物。例如纤维素、淀粉、蛋白质、木质素、天然橡胶等。天然高分子化合物与合成高分子化合物不同，常含有各种杂质，需要用物理、化学方法纯化、加工和改性。

现在虽然合成高分子化合物在应用上日趋重要，但天然高分子化合物在农业、工业、交通、国防和人民生活等方面的重要性还是不能被取代的。

(4) 功能高分子 functional polymer

带有特殊功能基(即官能团)，具有物理、化学、生物特性功能的高分子量聚合物统称为功能高分子。功能高分子的聚合链一般主要起载体的作用，参与反应、承担特殊功能作用的为功能基(官能团)。根据所含功能基的不同又分为离子交换树脂、高分子试剂、高分子催化剂、吸附树脂、磁性高分子、光活性高分子、高分子半导体、高分子电介质、生物医用高分子等等。

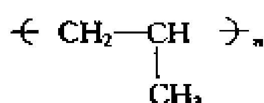
功能高分子的合成方法通常有两种：一种是先制成带有特殊功能基的单体，然后进行聚合或共聚合；另一种是在天然或合成的聚合物母体上引入特定的功能基。前种合成方法功能基分布均匀，含量高，但制备较难，现多用后一种方法制备。

功能高分子应用广泛，除用作离子交换树脂和催化剂外，高分子试剂常用作高分子氧化剂、高分子还原剂、高分子基团转移剂和固相合成等，并可作为

特殊的光敏性试剂和生化试剂。

(5) 结构单元 constitutional unit

构成高分子化合物最小的、化学组成相同的、不断重复的原子团称为结构单元。一般为两价或多价的原子团或分子碎片。例如，聚氯乙烯及其结构单元为：

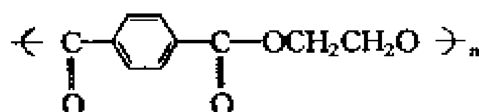


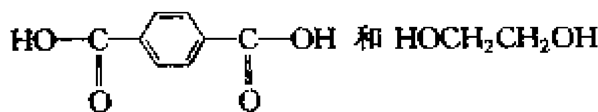
constitution 在有机化学中译为构造，而结构则包含构造、构型和构象三项内容，此处似应称为构造单元。但根据高分子化学的习惯用法，仍用结构，仍叫结构单元。

(6) 单体 monomer

构成聚合物的简单的低分子化合物，即能形成结构单元的化合物称为单体。例如：

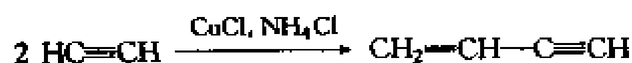
聚合物　　　　单体

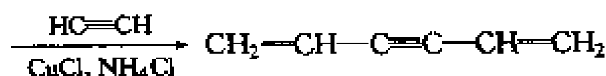




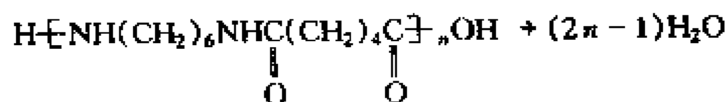
(7) 聚合 polymerization

广义地说，凡含有重键的化合物或含有双官能团、多官能团的化合物发生的加成或缩合反应，即把两个或多个分子结合成一个分子的反应，都叫做聚合。例如：









在高分子化学中，聚合是指由单体或单体混合物转变成为高分子聚合物

的过程，即高聚反应。如上述的后例及苯乙烯的聚合等。

$$n\ \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH_2=CH} \longrightarrow \left[\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH_2-CH}\right]_n$$

(8) 加成聚合 addition polymerization

聚合若按反应所产生聚合物的组成与结构分类则大体分为三类：加成聚合、缩合聚合和开环聚合。

加成聚合是单体自身或与其它单体连续不断地重复加成为长链的聚合物，而不伴随有小分子副产物的释放和部分原子的丢失。一般是烯烃及其衍生物打开双键自相加成为高分子的反应。例如：

$$n\ CH_2=CH_2 \longrightarrow \left[CH_2-CH_2\right]_n$$

从化学组成讲，加成聚合物的组成与单体的组成完全一样，聚合物的分子量为单体分子量的整数倍，为聚合物中所有单体分子量的总和。端位基在聚合物链中占的比重很小，不同端位基对聚合物影响也不大。从化学结构讲，加成聚合物的主链结构中，通常不含有各种官能团。

(9) 缩合聚合 condensation polymerization

单体聚合为高分子聚合物的同时伴随有水、醇、氨、氯化氢等小分子副产物释放的反应称为缩合聚合。缩合聚合常常是官能团之间的反应，在聚合物的化学组成上，由于有小分子的析出，缩聚物的组成与单体不完全相同。化学结构上，缩聚物与加聚物不同，一般在主链上含有其特有的各种官能团。例如：

$$n\ H_2N(CH_2)_6NH_2 + n\ HOOC(CH_2)_4COOH$$

$$\longrightarrow H\left[NH(CH_2)_6NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_4\overset{\overset{O}{\|}}{C}\right]_nOH + (2n+1)H_2O$$

(10) 开环聚合 ring-opening polymerization

环状单体开环聚合为高分子化合物的反应叫开环聚合，如己内酰胺开环聚合为尼龙-6的反应。

$$n\ \text{(己内酰胺: 环状 C(=O)–NH)} \xrightarrow[H^+ 或 OH^-]{H_2O} H\left[NH(CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}\right]_nOH$$

虽然在反应过程中没有小分子副产物的释放，在化学组成上聚合物与单体相

同，符合加成聚合反应的规律，但在聚合物的化学结构上却与缩合聚合反应的规律相符，主链中含有特有的官能团结构。

(11) 连锁聚合 chain polymerization

聚合反应虽然类型很多，但按反应机理可以大致分为两大类：连锁聚合反应和逐步聚合反应。大部分的加成聚合反应属于连锁聚合反应。连锁聚合的活性中心可以是自由基、阳离子或阴离子，因此，聚合可以是自由基聚合、阳离子聚合或阴离子聚合。连锁聚合的反应机理包括链的引发、增长和终止。单体一经引发，很快就增长为聚合链，反应体系中只有单体、聚合物和微量的引发剂，而没有分子量递增的中间产物。连锁聚合的特征是反应时间的长短只与聚合物的数量(即产率)有关，而对聚合物分子量的影响不大。

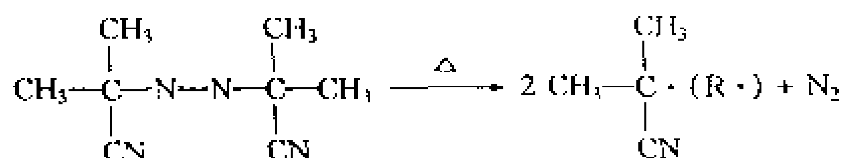
绝大部分缩合反应属于逐步聚合反应。逐步聚合反应的特征是单体转变为聚合物的过程是逐步进行的。反应初期大部分单体很快聚合为低聚物——中间产物，然后这些低聚物继续反应，随着反应时间的延长，聚合物的分子量逐步增加，直到反应达到平衡为止。只有当反应的转化率很高时，聚合物的分子量才可达到较高的数值。

(12) 自由基聚合 free radical polymerization

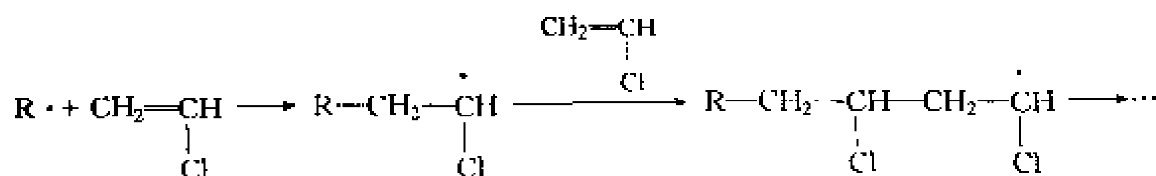
大部分的加成聚合反应属于连锁聚合反应。引发连锁聚合反应的活性中心不同，连锁聚合反应的类型也不同。引发自由基活性中心的连锁聚合反应称为自由基连锁聚合反应，简称自由基聚合。

自由基连锁聚合反应大致分为链的引发、增长和终止三个阶段：

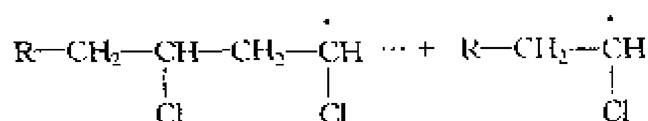
链的引发

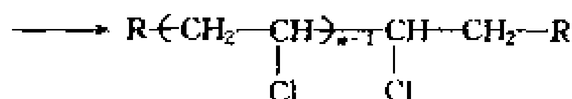


链的增长



链的终止





自由基活性中心的形成可以由引发剂引发，也可以由热、光或辐射能作用于单体直接引发。自由基聚合反应是重要的聚合反应之一，现今合成聚合物产量的60%以上是由自由基聚合反应生产的。

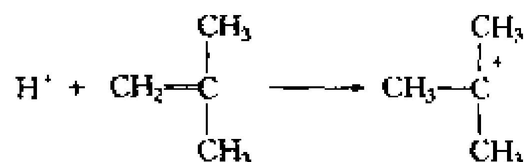
(13) 离子型聚合 ionic polymerization

连锁聚合反应中，使单体产生离子活性中心，而非自由基活性中心，从而引发的聚合反应称为离子型聚合。与自由基聚合相似，离子型聚合也分为链的引发、增长和终止三个阶段。根据聚合反应的离子活性中心是碳正离子或碳负离子的不同，又分为阳离子聚合反应和阴离子聚合反应。

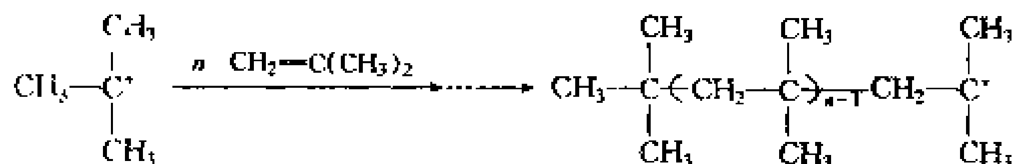
阳离子聚合一般适合于烯类双键上连有供电基的单体如丙烯、异丁烯等。而相当于自由基聚合引发剂的是亲电的催化剂，通常是质子酸（盐酸、硫酸等）或 Lewis 酸（三氯化铝、三氟化硼、四氯化钛等）。例如：

链的引发

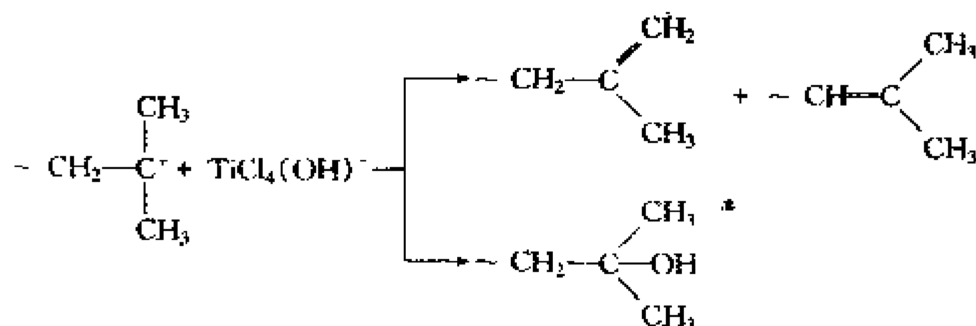




链的增长



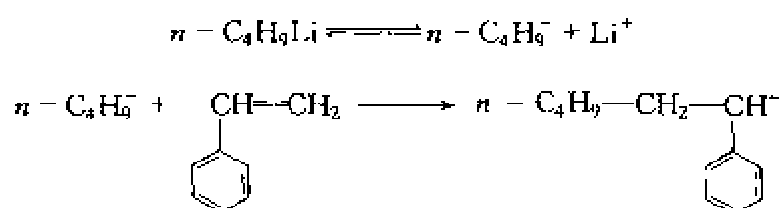
链的终止



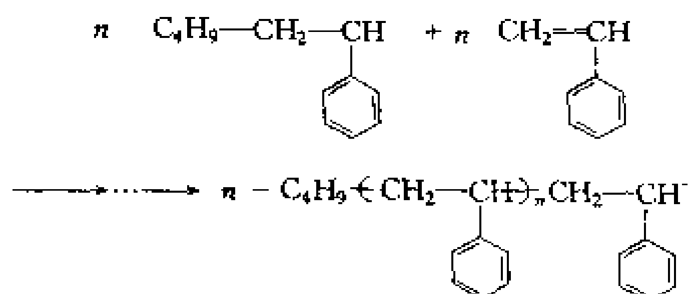
阴离子聚合一般适合于烯类双键上连有吸电基的单体如丙烯腈、丙烯酸

甲酯、苯乙烯等。催化剂是亲核试剂，如氨基钠、醇钠和烷基锂等。例如：

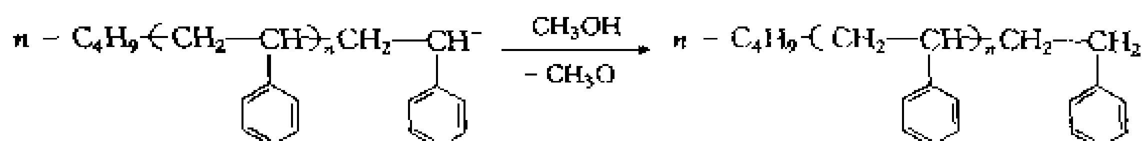
链的引发



链的增长



链的终止

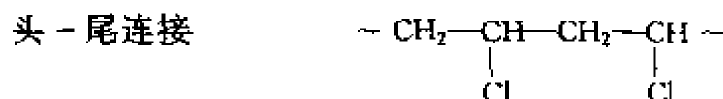


由于单体的结构和性质的不同，有的单体只能进行自由基聚合，有的只能进行离子型聚合，也有的根据反应条件的不同，既可进行自由基聚合也可进行离子型聚合，既可为阳离子型聚合也可为阴离子聚合。

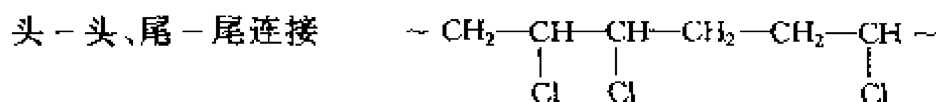
(14) 头－尾连接 head－to－tail orientation

在聚合链中，结构单元连接的方式称为序列结构。如乙烯衍生物类的单体中，通常把取代基较多的一端视为头，把取代基较少的一端看做尾。这样，在聚合物链中，连接的方式可能有三种：头－尾连接，头－头、尾－尾连接，无规则连接。以单体氯乙烯聚合为例：

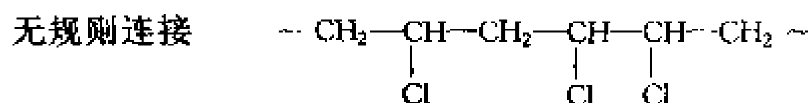
头－尾连接



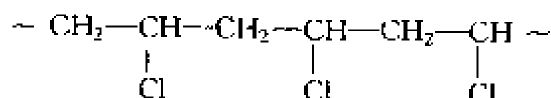
头－头、尾－尾连接



无规则连接



由于取代基氯较氢的体积大，存在着空间阻碍，而且两相同极性的取代基静电斥力也较大，相互靠近的几率较小，因此、在聚合链中常常是以头－尾连接的方式排列的，取代基交替地连接在聚合物主链的碳原子上。例如聚氯乙烯：



(15) **线型聚合物** linear polymer

聚合物是由单体通过一定的形式重复连接而成的。根据聚合物中结构单元连接形式的不同，聚合物可分为线型聚合物、支链型聚合物和体型聚合物三种。线型是最简单的连接形式，结构单元通常是两价原子团，聚合物呈单线式的连接。这样的聚合物称为线型聚合物。当然，聚合物的两端必为一价原子或原子团。

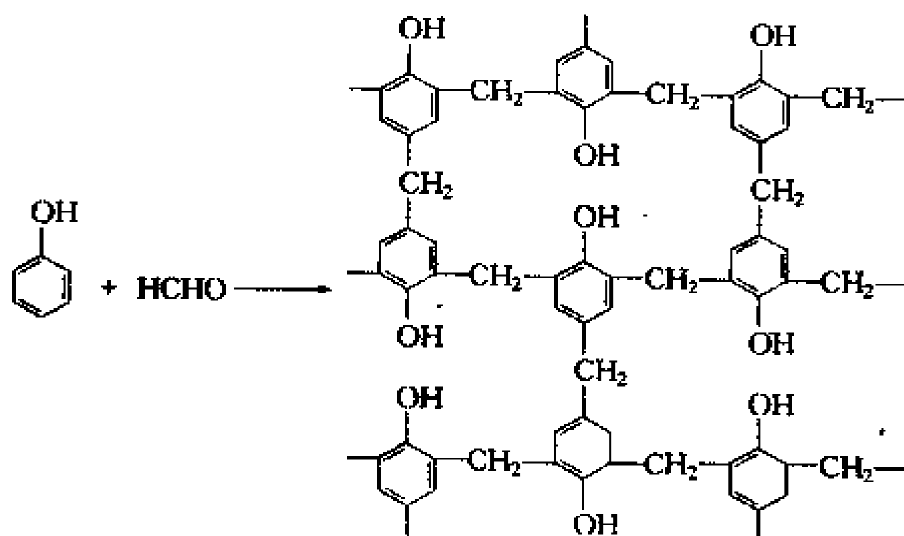
聚合物的主链上带有支链的，称为支链型聚合物。产生支链的结构单元是三价原子团，其它结构单元是两价的。

线型聚合物或支链型聚合物通常可溶于某些溶剂，温度升高时可以熔化为高粘度的液体，是热塑性的聚合物。例如聚乙烯、聚氯乙烯、涤纶、尼龙等都是线型聚合物。

(16) **体型聚合物** space polymer

体型聚合物也叫交联聚合物，为网状结构，可以看做是许多线型或支链型大分子连接而成。可以是平面网状，也可以是体型，所以称体型聚合物。

交联程度浅的聚合物，受热时可以软化但不熔融，适当溶剂可以使之溶胀但不溶解。交联程度深的，加热也不软化，在溶剂中也不溶胀，为热固性聚合物。例如，环氧树脂、酚醛树脂固化和橡胶硫化产物都为热固性聚合物。



(17) **均聚物** homopolymer

由单一的单体构成的聚合物，即聚合链中只含有单一的结构单元的聚合物，称为均聚物。例如，聚乙烯、聚氯乙烯等都为均聚物。

(18) **共聚物** copolymer

由两种或两种以上的单体构成的聚合物，即聚合链中含有两种或两种以上的结构单元的聚合物，称为共聚物。例如，尼龙－66和丁苯橡胶都属于共聚物。

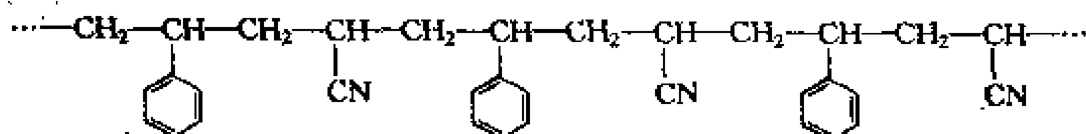
共聚物由于聚合链中结构单元排列情况的不同，可以分为四种类型：无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。

(19) **交替共聚物** alternating copolymer

在聚合链中，两种或两种以上的结构单元相互交替排列而构成的共聚物，称为交替共聚物。一般可以表示为：



交替共聚物是最规则的共聚物，也是由相同单体所构成的性能更为优良的共聚物。例如，苯乙烯与丙烯腈的交替共聚物：



其软化点高，机械性能好；交替共聚的丁腈橡胶弹性好，抗拉强度较大。

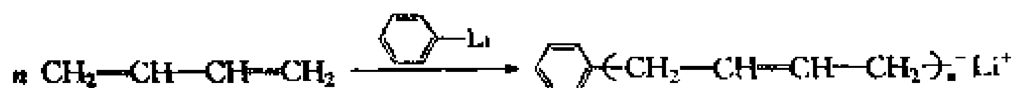
(20) **嵌段共聚物** block copolymer

嵌段共聚物又叫镶嵌共聚物，是由不同结构单元组成的均聚链段，通过共价键相互结合成主链的共聚物。不同的均聚链段可以为两种或两种以上，每链段只含一种结构单元，各链段的长短没有严格的限制。一般可以表示为：





由于嵌段共聚物是由两种或两种以上不同链段所构成，因而，在性能上表现出两种或多种均聚链的双重性或多重性。例如，丁二烯和苯乙烯嵌段共聚物就表现为既可热塑成型，又具有弹性的聚合物。



$$\xrightarrow[\text{THF}]{m\,C_6H_5-CH=CH_2} C_6H_5\text{-}(CH_2-CH=CH-CH_2)_n\text{-}(CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}})_m\,Li^+$$

(21) 接枝共聚物 graft copolymer

在共聚物中，主链由一种结构单元构成，支链则为其它结构单元构成的链段，各支链的长度不定，这样的共聚物叫接枝共聚物。一般可以表示为：

```
—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—…
     |           |   |
     B           B   B
     ⋮           ⋮   ⋮
     B           B   B
     |           |   |
     B           B   B
     |           |   |
```

接枝共聚是聚合物改性的重要手段之一，它既可以将主链聚合物的特性充分发挥，又具有支链聚合物所赋予的新的特性。例如：

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{1,4-\text{聚合}} \cdots-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-\cdots$$

$$\xrightarrow{C_6H_5-CH=CH_2} \cdots-CH_2-CH-CH-CH_2-CH_2-CH-CH-CH_2-\cdots$$

（主链 CH 上接有聚苯乙烯支链 $-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-\cdots$）

(22) 交联 cross-linking

线型聚合物链段由于本身含有多官能团结构单元，或与含有多官能团的低分子化合物反应，或受高能辐射等的作用，而通过桥键连接形成网状体型结构的高分子整体的过程称为交联。例如，聚乙烯醇可以用有机二元酸交联，高

能辐射可以使聚乙烯交联，等等。

交联是聚合物的重要反应，交联可使聚合物的聚合度变大，可使聚合物由线型结构转变为网状体型结构。交联可以改变聚合物的性质。例如，天然橡胶或合成橡胶必须硫化（交联）才能应用。

表示聚合物交联程度的物理量称为交联度。

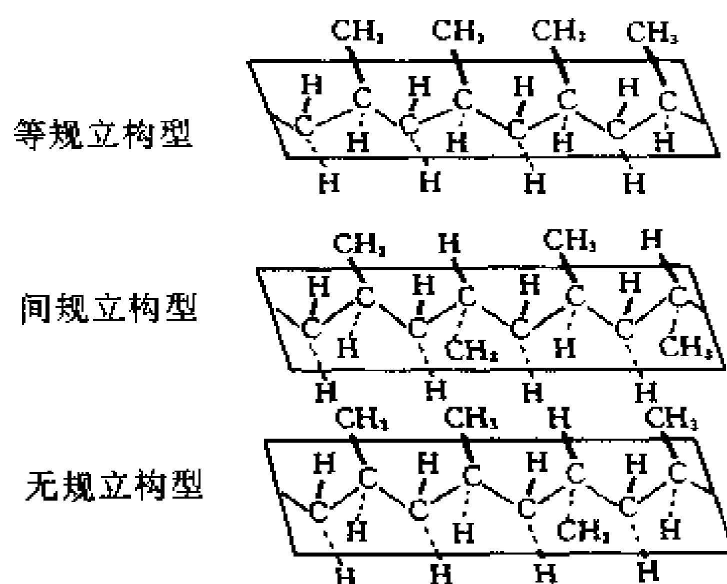
(23) 交联剂 cross - linking agent

一些可以在线型结构分子间，通过与分子中官能团的键合起架桥作用，而生成网状体型结构高聚物的多官能团或不饱和性化合物，称为交联剂。例如，有机二元酸、三乙醇胺及硫等分别为聚乙烯醇、环氧树脂及合成橡胶等的交联剂。

(24) 有规立构聚合物 tactic polymer

单一相同链节的规整性聚合物（序列结构一定，如头－尾相连）还存在着原子或原子团空间排布方式的不同，即构型的不同。聚合物分子链全部（或绝大部分）由相同构型的链节（R 构型或 S 构型）连续连接而成的聚合物称为等规立构聚合物，或叫全同立构聚合物。聚合物分子链由 R 构型链节和 S 构型链节交替连接而成的称为间规立构聚合物，或叫间同立构聚合物。等规立构聚合物和间规立构聚合物都属于有规立构聚合物。

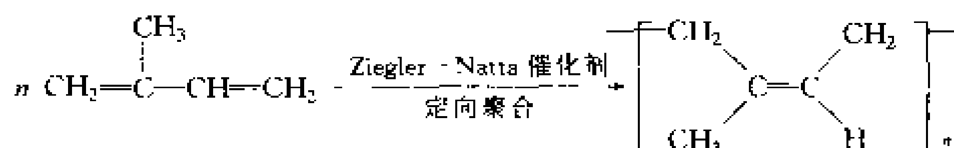
聚合物分子链由 R 构型链节和 S 构型链节无规则地连接而成的聚合物称为无规立构聚合物。以聚丙烯为例如下：



(25) 定向聚合 stereoregular polymerization

定向聚合即有规立构聚合，指形成有规立构聚合物的聚合过程。不考虑聚合反应的机理和聚合的方法，只要形成有规立构聚合物的过程都称为定向

聚合，所生成的有规立构聚合物称为定向聚合物。Ziegler－Natta 催化剂是定向聚合的催化剂之一。例如，顺－1，4－聚异戊二烯的定向聚合：



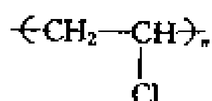
(26) Ziegler－Natta 催化剂

Ziegler－Natta 催化剂是聚合反应的一大类催化剂体系的统称，1953 年为 Ziegler所发现，后由 Natta 改进，故称 Ziegler－Natta 催化剂。该催化剂有上千种之多，但其主要由两种组分所构成：Ⅳ～Ⅷ族的过渡金属化合物和Ⅰ～Ⅲ族金属有机合化物。典型的 Ziegler 催化剂为 $AlEt_3-TiCl_4$，Natta 催化剂为$AlEt_3-TiCl_3$。

Ziegler－Natta 催化剂是配位（络合）催化剂，它可以导致丙烯、苯乙烯等 α－烯烃或二烯烃的定向聚合，是定向聚合催化剂的一大类。但并不是只有 Ziegler－Natta 催化剂才能引发定向聚合，如 RLi 也可引发定向聚合。Ziegler－Natta 催化剂引发的聚合反应也并不都属于定向聚合，如乙烯聚合、乙烯和丙烯无规立构共聚合，也可以用该催化剂，但均非定向聚合，而且乙烯的聚合并不存在定向的问题。

(27) 聚合度 degree of polymerization

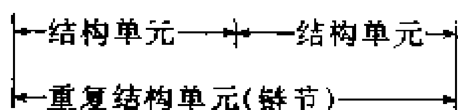
聚合度表示高分子链中所含结构单元的数目。在均聚物中，结构单元数目与结构单元重复的次数——n 是相等的。例如聚氯乙烯：



重复结构单元与结构单元一致，聚合度 $x=n$（重复结构单元数目）即链节数。

在两种或两种以上单体的共聚物中，结构单元与重复结构单元不同。重复结构单元数为链节数，而以单体的结构单元所表示的为聚合度，例如在尼龙－66 中为 $2n$，聚合度 $x=2n$。





由于高分子大多为不同分子量高聚物的混合物，一般聚合度指平均聚合度。

(28) 高聚物分子量 molecular weight of polymer

高聚物的分子量与小分子化合物一样，也是组成高聚物分子的原子量的总和。但因高聚物除少数蛋白质天然高聚物外，都是不同分子量、不同结构的高分子同系物的混合物，具有不均一性(多分散性)，因而用实验方法测得的分子量只能是平均分子量。

由于统计方法和测定方法的不同，一种高聚物可以用多种不同的平均分子量表示。例如：

数均分子量：按高聚物中所含分子数目分布函数统计的平均分子量，称为数均分子量。一般用端基分析法或凝固点降低、沸点升高、渗透压法测得。

重均分子量：按重量分布函数统计的平均分子量，称为重均分子量。通常用光散射法测定。

粘均分子量：指用粘度法测得的平均分子量。

几种平均分子量之间的关系一般为重均分子量＞粘均分子量＞数均分子量。

(29) 本体聚合 mass－ polymerization

聚合反应的实施方法不同，对产品的性能、形态、应用范围有很明显的影响。往往需要根据产品的用途和所需的性能来选择适当的聚合方法。聚合反应的实施主要有本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合和沉淀聚合。

不加任何溶剂、稀释剂或其它介质，仅仅是单体在引发剂、热、光或其它辐射源作用下引发的聚合称为本体聚合。本体聚合又叫整体聚合或块状聚合，是单纯单体的聚合，是将单体转变为聚合物的最简单、最直接的聚合方法。本体聚合的单体可以是固体、气体或液体。液相本体聚合根据生成的聚合物溶于或不溶于单体又分为均相本体聚合和非均相本体聚合两种。均相本体聚合，聚合物溶于单体，如 α－甲基丙烯酸甲酯的聚合。非均相本体聚合，聚合物不溶于单体，呈沉淀析出，又叫本体沉淀聚合，如氯乙烯、丙烯腈的本体聚合。

(30) 溶液聚合 solution polymerization

单体溶于溶剂中进行聚合的方法称为溶液聚合。聚合体系包括单体、溶剂和引发剂。如果生成的聚合物也能溶于溶剂中，则产物为溶液，聚合物一般分子量不高，均匀性较差，直接用作粘合剂、油漆、涂料等。例如，乙酸乙烯酯在乙酸乙酯中的聚合属于溶液聚合。如果生成的聚合物不溶于溶剂，则产物不断沉淀析出，又称为沉淀聚合。这种聚合物分子量较高，均匀性较好。例如，氯乙烯在甲醇中的聚合和丙烯腈在水中的聚合属于沉淀聚合。

(31) 乳液聚合 emulsion polymerization

在乳化剂的作用下，借助机械搅拌，使单体在水或非水介质中形成稳定的乳液，从而进行非均相聚合，生成具有胶体溶液特征的乳液聚合物的聚合方法称为乳液聚合。乳液聚合的特点是聚合过程中散热较易，聚合速度较快，聚合物分子量较高，但常含有少量杂质。例如，1，3－丁二烯与苯乙烯共聚及其它合成橡胶和胶粘剂等的合成属于乳液聚合。

(32) 悬浮聚合 supension polymerization

在分散剂的作用下，借助机械搅拌，使单体分散于介质中，悬浮成珠状物而进行聚合的方法，称为悬浮聚合，也叫珠状聚合。例如，非水溶性的单体苯乙烯或 α－甲基丙烯酸甲酯，在分散剂（或叫悬浮剂，如明胶等）的作用下，经强烈地搅拌混合，使单体以很小的球珠状形式分散于水中，在引发剂作用下发生聚合。反应完后，搅拌停止，聚合物即沉淀析出，生成珠粒或粉末状的产物。

悬浮聚合和乳液聚合都属于非均相聚合。但由于悬浮聚合不形成稳定的胶体溶液，其聚合机理和聚合反应的特征都有所不同。一种介于悬浮聚合和乳液聚合之间的特殊的悬浮聚合称为分散聚合。分散聚合物的颗粒虽然接近乳液聚合的胶体范围，但其悬浮液一般不具有胶体特征。

(33) 阻聚剂 inhibitor

可以抑制单体聚合的物质叫做阻聚剂，这些物质能与引发剂生成的自由基及增长中的活性链自由基反应，使之失掉活性，以致链反应终止，从而抑制聚合。阻聚剂可使每个自由基都终止，使聚合反应完全停止。例如，苯乙烯热聚合过程，苯醌是典型的阻聚剂，加入后产生诱导期，在诱导期中，聚合反应完全停止，待苯醌耗尽后，诱导期结束，聚合反应又可正常进行。因此，可用以终止聚合反应，控制转化率和一定的聚合度。

还有一类阻聚剂抑制聚合的效率较差，只能使一部分自由基终止，使聚合速度减慢，而不能完全停止聚合反应，一般称为缓聚剂。例如，苯乙烯热聚合中加入少量硝基苯，虽无诱导期，但聚合速度却明显降低。在单体的纯制、贮存和运输中常要加入这类缓聚剂。阻聚剂与缓聚剂的区别只是抑制聚合反应的程度不同，而且是阻聚还是缓聚对不同的单体，不同的聚合反应也并不一样。常用的阻聚剂有多元酚（如对苯二酚）、多元胺、芳香族硝基化合物、氮的氧化物等。

(34) 增塑剂 plasticizer

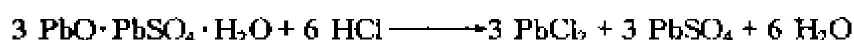
增塑剂是用以增加高聚物的流动性和加工时的可塑性而加入的有机物，并可降低产品的脆性而增加柔韧性。一般要求无色、无臭、无毒、挥发性小、不燃、化学稳定性好，通常为粘稠液体或易熔固体。

增塑剂的作用主要是降低高聚物分子链间的引力。增塑剂分为主要增塑剂和辅助增塑剂，或溶剂型增塑剂和非溶剂型增塑剂，还有催化剂型增塑剂等。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸二酸二辛酯等。

(35) 稳定剂 stabilizer

广义地讲，凡能增加溶液、胶体、固体、混合物的稳定性能的药剂都叫稳定剂。它可以减慢反应，保持化学平衡，降低表面张力，防止光、热分解或氧化分解等作用。狭义地讲，此处主要是指保持高聚物塑料、橡胶、合成纤维等稳定，防止其分解、老化的试剂。

作为高聚物的稳定剂种类繁多，低分子吸收剂、抗氧剂、金属钝化剂、光稳定剂，一般缓聚剂、阻聚剂和防老剂都可以用作稳定剂。例如，聚氯乙烯的热分解产生氯化氢，在氧存在的条件下，氯化氢加速了热分解过程，因此要加入低分子吸收剂，通常加三碱性硫酸铅($3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$)以吸收氯化氢，而阻止分解过程。



$$3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O + 6\,HCl \longrightarrow 3\,PbCl_2 + 3\,PbSO_4 + 6\,H_2O$$

这样，三碱性硫酸铅作为低分子吸收剂而对聚氯乙烯起稳定剂的作用。

(36) 防老剂 antiager

高聚物及其制品如塑料、橡胶、合成纤维等在使用和贮存过程中，由于环境的影响，在热、氧、水、化学介质、光、微生物等综合作用下，其化学组成和结构会发生一系列变化，物理性能也会相应变坏，发粘、发硬、变脆、变僵、产生龟裂、产生颜色或失掉强度，这些变化总称为老化。

加入高聚物中以延缓老化，延长高聚物制品的使用寿命的物质称为防老剂，或老化防止剂。

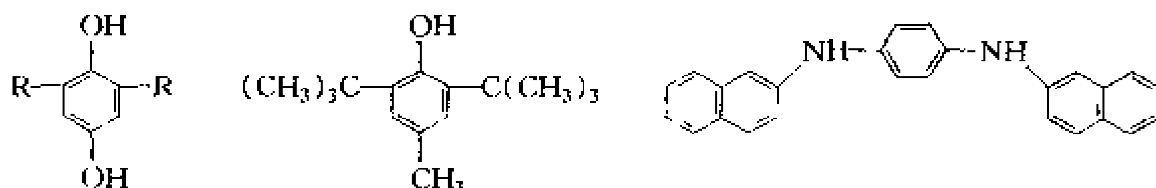
高聚物老化的原因是多种多样的，相应的防老剂也种类繁多。一般抗氧剂、抗臭氧剂、自由基终止剂、稳定剂、光稳定剂、缓聚剂和阻聚剂都可以作为防老剂。而且不同的高聚物，在不同的环境条件下，选用的防老剂也各不相同。

(37) 抗氧剂 antioxidant

能延缓或阻止氧化或自氧化过程的物质称为抗氧剂。油脂和油脂食品防止酸败，石油产品如汽油、润滑油等防止粘度改变和沉淀生成，聚合物如塑料、橡胶和合成纤维等防止老化都必须加入抗氧剂。

防老剂的主要部分是抗氧剂。因为聚合物可以氧化分解，而使聚合物变粘、变脆，失去使用价值—— 老化，所以一般必须加入抗氧剂，以防止老化。

抗氧剂大多具有还原性，常为酚类和芳胺，如橡胶常用的抗氧剂为多元酚和位阻较大的芳胺和酚。例如：



(38) 阻燃剂 fire retardant

能够阻止或延缓高分子材料燃烧，增加其耐燃性的物质称为阻燃剂。通常阻燃剂分为两种类型——反应型和添加型。反应型在高聚物合成时作为一个组分参与反应；添加型在高聚物加工时加入。

高分子化合物在空气中燃烧是非常激烈的氧化反应，是自由基连锁反应机理，如能切断氧源或减少活性自由基的生成就可达到阻燃的目的。常用的阻燃剂为含卤有机物，尤其是含溴有机物，如十溴二苯醚、六溴苯；磷酸有机酯，如三氯乙基磷酸酯；无机阻燃剂，如氢氧化铝、氢氧化镁、三氧化二锑等。

(39) 链转移剂 chain－transfer agent

在自由基连锁聚合反应中，链增长和链转移是相互竞争存在的。根据单体和聚合物的结构不同，以及溶剂和反应条件的不同，链增长过程常常伴随有链转移。在链转移发生时，原链自由基失去活性而停止增长，同时有新的自由基产生，取代其地位。例如：



$$M_x\cdot + YS \longrightarrow M_xY + S\cdot$$

$M_x\cdot$为链转移前的链自由基，Y为容易被链自由基夺取的原子，如氢、氯等。转移结果，原来的链自由基终止，另外形成新的自由基——S·。新生成的自由基S·如果有足够的活性，就可以再引发其它单体分子，而继续增长，这样，完成了链的转移。



$$S\cdot + M \longrightarrow SM\cdot \xrightarrow{M} SM_2\cdot$$

参与链转移反应的化合物YS一般称为链转移剂。链转移剂可以是聚合链本身或单体，也可以是溶剂或引发剂。向聚合链转移则生成支链或交联的聚合物。在溶液聚合中，如向溶剂转移，转移频繁则相应聚合度减小、聚合物分子量降低。通常利用活性溶剂为链转移剂，以合成分子量较小的低聚物，这样的聚合也称为调节聚合。这样的活性溶剂——链转移剂，又称为调节剂，例如氯仿、四氯化碳、乙醇、乙醛、乙酸和乙酸乙酯等。

为了限制自由基链的增长，达到调节聚合物所要求分子量的目的，常要在聚合过程中加入一些接受链转移能力特别强、而且只需要少量就可以促使链转移发生的链转移剂。这些链转移剂通常都叫调聚剂，或调节剂，例如，十二烷基硫醇、二异丙基磺酸酯[$(CH_3)_2CHO—C—S—S—C—OCH(CH_3)_2$]都是



合成橡胶常用的调聚剂。

(40) **树脂** resin

树脂一般是指合成树脂。它是一种俗称，凡人工合成的、未经加工处理的任何高聚物或其分子量较低的预聚体都可以称为树脂。

广义地讲，树脂是指一类固态、半固态的无定形的透明或半透明的有机高聚物。其共同的特点是没有明显的熔点，受热后可以逐渐软化，能溶于有机溶剂(醇、醚)而不溶于水。树脂原指自然界存在的一类由植物和动物分泌的有机物，如橡胶、松香和虫胶等，称为天然树脂。人工方法合成的，与天然树脂性质相似的就称为合成树脂。

(41) **塑料** plastic

塑料为具有塑性的高分子化合物，多数以合成树脂为基本原料，加入或不加填料、增塑剂及其它添加剂，经过加工形成塑性材料或固化交联形成刚性材料，这类材料通称塑料。塑料一般分为两大类：热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料可以反复受热软化和冷却固化，通常作为其主要成分的树脂为线型结构，软化状态下可以模塑加工，固化后可以保持形状，例如聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等。热固性塑料是树脂在加热、加压、加固化剂情况下，发生了交联，形成了网状体型结构而固化成型。热固性塑料受热不能再软化，强热则分解破坏，不能反复塑制，例如酚醛塑料、氨基塑料等。

塑料一般具有质轻、绝缘、耐腐蚀、耐摩擦、易加工、美观等特点。其强度不及金属，但超过木材、玻璃和陶瓷。一般通用塑料的主要缺点是耐热性差，使用温度不高；导热性也较差，受热时膨胀系数较大，容易变形，特别是热塑性塑料；同时也容易燃烧、容易老化。

除通用塑料外，还有一些塑料具有某些金属性能，能承受一定的外力作用，并有良好的机械性能和尺寸稳定性，而且在高低温下仍能保持其优良性能，这类可以作为结构材料的塑料一般叫工程塑料。例如聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、ABS 树脂等。

(42) **泡沫塑料** foamed plastic

泡沫塑料是一种以合成树脂为基础而制成的，内部含有无数微小气泡的微孔材料。它不但保持了树脂原有的化学稳定性，耐酸、耐碱、耐油，而且具有

相对密度低，隔热性、弹性、绝缘性、隔音性好等优良特性，再加上成型方便、粘合性好，并具有一定的机械强度。因此，轻质泡沫塑料已成为理想的包装材料、保温材料、弹性材料、电绝缘材料、救生艇材料、汽车和家具材料等，用途广泛。

泡沫塑料通常分为闭孔型和开孔型两种。闭孔型一般是硬质的，微孔是封闭的，由于其独立的气泡不吸水、不吸气，常用作保温、隔热、隔湿、隔音、绝缘材料；开孔型一般是软质的，微孔是开放的、连续的，由于其连续气泡可以吸水、吸气，外观是海绵状的，常作为弹性材料、过滤材料和包装材料。泡沫塑料的品种很多，聚氨酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、脲醛、环氧等树脂都可以制成泡沫塑料。

(43) 发泡剂 foaming agent

用以使塑料和橡胶等高分子材料产生气泡形成微孔材料的物质称为发泡剂。它主要用于制备泡沫塑料、海绵制品和空心制品等。

发泡剂一般要求不与高分子材料发生化学反应，分解温度适宜，产生的气体无毒，易于在高分子材料中分散，而且发泡率高。常用的发泡剂分为无机和有机两大类。无机发泡剂有碳酸铵、碳酸氢钠等；有机发泡剂有偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈和一些叠氮化合物等。

(44) 成型 foring, molding

由树脂制成塑料制品，要经过配料、混炼、成型和后加工过程。根据使用的目的不同，选择适合的树脂品种，经配料、混炼而后加工成型，制成所需形样的制品或坯件。有些制品或坯件还要进一步进行机械加工、修饰和装配等后加工处理。成型是塑料加工过程中必经的、重要的一步。

加工成型主要靠加热和加压使各种形态的塑料成型。成型的方法多种多样，主要的可归纳为注塑成型、模塑成型和吹塑成型，等等。

注塑成型又叫注射成型，是热塑性塑料主要加工成型方法之一，有时也可用于热固性塑料。将塑料粉或颗粒由加料斗加到注射机料筒，然后加热软化或变为流体，用栓塞施加压力，经喷嘴注入冷的金属模具，冷却后脱模即得制品。注塑成型常用于制造大量的小件日用品和工业品，如无线电配件、电器零件、自来水笔杆、肥皂盒、梳子和玩具等。

模塑成型又称模压成型，是热固性塑料主要加工成型方法之一，有时也用于热塑性塑料。将粉状、片状或粒状塑料放于金属模具中，使其受热软化并在压力作用下充满模具，同时发生化学反应而固化，脱模后即得模塑制品。模塑成型通常适用于制造形状复杂或带有复杂嵌件的制品，如电器零件、电话机件、收音机外壳、钟壳、碗、盒等。

吹塑成型是热塑性塑料的主要加工成型方法之一，常用以制造空心塑料制品或塑料薄膜等。通常把管状坯料放入模具中，然后吹入压缩空气使其膨胀，冷却脱模即得瓶子、桶、圆球等形状的空心塑料制品，或得薄壁圆筒以制造塑料袋、塑料薄膜等。

(45) 填料 filler

广义地讲，填料有两方面的含义：①是指填料塔中填充的管形、粒状或环形的固体物，用以增大流体的接触面积，有利于热、质交换，这是在吸收、萃取和蒸馏中经常用到的；②是指在一些橡胶、塑料、涂料、染料、纸张中为了改变其性质或降低成本而加入的填充物。

塑料中使用的填料按其作用大致分为两大类：增强剂和填充剂。为了改进塑料的硬度、强度、劲度等物理性能常用陶土、滑石粉、木粉、棉纤维等作为填料。炭黑用作填料除能增加强度外，还有很好的抗光老化作用。石墨和二硫化钼用作填料还可以提高塑料的润滑性。金属粉可以赋予塑料导热性、导电性和导磁性。过去填料主要用于热固性塑料，现在热塑性塑料也常加进填料，如聚氯乙烯做地板和鞋底时常用硅藻土、粘土做填料，以提高其耐磨性并降低成本。

(46) 脆化温度 brittle temperature

脆化是材料在瞬间发生碎裂的现象。塑料等高聚物大多在玻璃态使用，其各种实用性能主要决定于高聚物玻璃态。处于玻璃态的高聚物，当低于一定温度时，将转变成为不能拉伸的脆性材料，这时的温度称为脆化温度。低于脆化温度时，分子的链段运动被冻结，而达到发生脆性断裂的程度。因此，脆化温度为高聚物材料从韧性断裂转变为脆性断裂的温度，也叫脆折点。脆化温度是塑料等高聚物材料能够使用的最低温度。

(47) 玻璃态 glass state

玻璃态是高聚物所处的一种力学状态，其特征是受外力时只能产生很小的、瞬间的、可逆的形变，外力除去后会立即恢复原状，因而较硬较脆，很像低分子的玻璃。这是因为在玻璃态时，整个高聚物分子的活动和链段的运动都已冻结，分子的状态和分子的相对位置都已固定，分子只能在自己的位置上振动，受外力的影响链段也只能做瞬间的变形。

塑料一般指在常温下处于玻璃态的高聚物。塑料通常是在玻璃态下使用的，如果温度降低至脆折点以下，则塑料将脆化变质。

(48) 天然纤维 natural fiber

长度比直径大很多倍(一般在100倍以上)，并且具有一定的柔韧性的细长物质，统称为纤维。纤维分为天然纤维和化学纤维两大类。天然纤维是从

天然物质获得的纤维，根据不同的来源又可分为三类：

植物纤维，如棉纤维、麻纤维和木纤维等，主要成分为纤维素。

动物纤维，如蚕丝、羊毛等，主要成分为蛋白质。

矿物纤维，如石棉纤维、玻璃纤维等，主要成分为硅酸盐。

(49) 化学纤维 chemical fiber

以天然的或合成的高分子化合物为原料，经化学方法处理，加工制成的纤维统称为化学纤维。根据原料来源的不同又分为人造纤维和合成纤维两类。

人造纤维是以天然的高分子化合物及其衍生物为原料，经化学方法加工得到的化学纤维。如粘胶纤维、铜氨纤维等再生纤维素纤维；醋酸纤维、硝酸纤维等纤维素酯；酪素等人造蛋白纤维等。与合成纤维相比，强度较差，吸湿率较大，染色较容易。

合成纤维是以合成的高分子化合物为原料，经纺丝加工而得的化学纤维。如尼龙－6、尼龙－66 等聚酰胺纤维；涤纶等聚酯纤维以及维尼纶、腈纶、氯纶、丙纶等合成纤维。一般强度较好，吸湿率较小，但染色较难。

(50) 纺丝 spinning

广义地讲，纺丝有两方面的含义，即抽丝和纺纱。此处主要指抽丝。抽丝是化学纤维成型的方法，是制造化学纤维的主要工序。一般是将固体的高聚物熔化为液体或制成胶体溶液，然后经由喷丝头——一个多孔的模板压出，即可产生纤维。这样的过程叫抽丝。抽丝的主要方法有熔法抽丝、干法抽丝和湿法抽丝。

(51) 天然橡胶 natural rubber

橡胶是一种高弹性的高分子化合物。在张力作用下可以伸长原来长度的两倍以上，而在张力去掉后又能迅速恢复到原来状态，这样的物质称为橡胶。

橡胶分为天然橡胶和合成橡胶两大类。天然橡胶是由橡胶植物、橡胶树割取胶乳，然后加工处理而得到的。天然橡胶主要是异戊二烯的顺式高聚物。热带植物如希维亚橡胶树、杜仲胶树、橡胶草等都含有天然橡胶。

橡胶广泛应用于制造轮胎、胶管、胶带、电线、电缆、胶鞋等等。

(52) 合成橡胶 synthetic rubber

由人工合成的，与天然橡胶特性相似的高弹性高分子化合物，称为合成橡胶，也叫人造橡胶。合成橡胶种类很多，其中重要的有丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶、氟橡胶等等。

合成橡胶在生产上不受地理条件的限制，可以大规模进行。虽然合成橡胶的分子量一般比天然橡胶低，弹性比天然橡胶差，但在耐高、低温，耐酸、碱，耐老化，耐腐蚀，耐油等个别性能上，合成橡胶可以大大超过天然橡胶，而具有

独特的用途。

合成橡胶与天然橡胶相似，聚合链中大多含有可供交联的不饱和键，加工过程中需要硫化处理。

(53) 泡沫橡胶 foamed rubber

海绵状的多孔硫化橡胶，称为泡沫橡胶，也叫海绵橡胶。泡沫橡胶是由生橡胶加起泡剂或搅拌鼓入气泡，再经硫化而制造。可用天然生胶也可以用合成橡胶制备。

泡沫橡胶可以是开孔的、闭孔的，也可以是混合孔的；可以是软质的，也可以是硬质的。一般讲，质轻、弹性好、隔热好、可以防震、绝热、隔音、缓和冲击。通常可用于保温材料、隔音材料、防震材料，以及坐垫、床垫、鞋垫等日用材料。

(54) 硫化 vulcanization

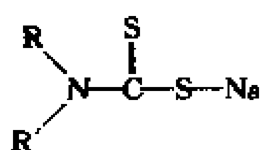
在橡胶工业中，生橡胶与硫黄或其它含硫或不含硫的硫化剂及一些促进剂，在一定温度和压力下作用生成熟橡胶的加工过程统称为硫化。熟橡胶也叫硫化橡胶，俗称橡皮。硫化是通过硫化剂的化学反应，使生橡胶的线型结构转变为熟橡胶的网状体型结构，同时减少其不饱和性。硫化实际上就是交联过程，硫化剂也就是交联剂。

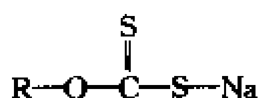
硫化增加了橡胶的柔韧性，降低了可溶性，具有了高弹性。控制硫化的不同条件可以得到不同性能、不同用途的硫化橡胶。不论天然橡胶还是合成橡胶一般都要经过硫化，才能达到橡胶制品的使用要求。硫化剂除硫黄外，可以是含硫化合物，例如一氯化硫，也可以是过氧化物、醌、胺、金属氧化物，例如过氧化苯甲酰、对苯醌二肟等。

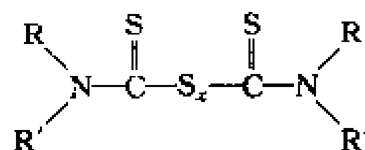
(55) 硫化促进剂 vulcanization accelerator

橡胶的硫化过程常常反应较慢，为了加速橡胶与硫化剂的反应而加入的物质统称为硫化促进剂，简称促进剂。促进剂可以加快橡胶与硫化剂之间的反应，提高硫化速度、降低硫化温度，缩短硫化时间，减少硫化剂用量，并可改善硫化橡胶的物理、化学性质及其外观形态。因此，促进剂在橡胶硫化过程中具有非常重要的作用。

促进剂通常分为无机物和有机物两大类。无机促进剂多为金属氧化物，如氧化锌、氧化镁等。常做有机促进剂的活性剂，也叫助促进剂。有机促进剂的效能高，硫化特性好，得到了迅速的发展。目前生产上使用的有上百种，如二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐、秋兰姆等类化合物：







以及噻唑类、胍类、硫脲类和胺类等。

(56) 硫化延缓剂 vulcanization retarder

能防止橡胶胶料在加工过程中产生早期硫化(即焦化),而又不影响促进剂在硫化条件下正常作用的物质称为硫化延缓剂,也叫防焦剂。

加入硫化延缓剂的目的是延长橡胶胶料的贮存期,提高橡胶胶料加工过程中的安全,改善硫化橡胶性能。常用的硫化延缓剂有水杨酸、邻苯二甲酸酐、N－亚硝基二苯胺等。

(57) 天然胶乳 natural rubber latex

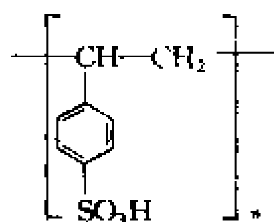
高分子化合物的微粒分散于水中所形成的胶体乳液的总称叫胶乳。天然橡胶、合成橡胶、再生橡胶及某些树脂等都可能形成胶乳。通常指由橡胶树割取而得的为天然胶乳。天然胶乳俗名橡浆,一般为乳白色液体,有时略带淡黄、粉红或灰色,是制取天然生橡胶的原料。

天然胶乳是生胶微粒在水中的分散体系,生胶含量约为35%左右。生胶微粒平均直径为1.04μm,带有负电荷。胶乳通常呈微弱碱性,pH值为7.2,加入少量酸或电解质可使胶乳凝固。胶乳贮存过程中,由于细菌和酶的作用,可以产生酸而使胶乳凝固,通常要加氨使之稳定,以利保存。天然胶乳可以直接用于表面涂层,制造薄膜和粘合剂,也可加工制成橡胶和胶乳制品等。

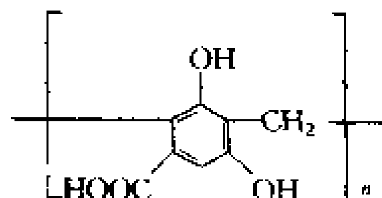
(58) 离子交换树脂 ion exchange resin

分子中含有活性基,通过活性基可以与其它物质进行离子交换的树脂称为离子交换树脂。实际上就是功能高分子材料,可以分为天然的和合成的两大类。其结构单元包括三部分:不溶性的三维空间网状骨架、连接在骨架上的活性基(功能基,也即官能团)以及与官能团所带电荷相反可以交换的离子。可交换的离子是阳离子的叫阳离子交换树脂,反之则叫阴离子交换树脂。前者为酸性基,后者为碱性基。根据酸碱性基团的强弱不同,又分为强酸性、弱酸性、强碱性、弱碱性离子交换树脂。例如:

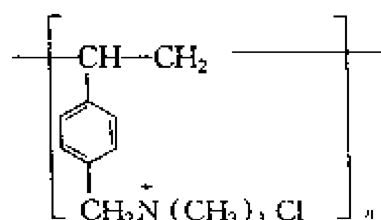
强酸性阳离子交换树脂



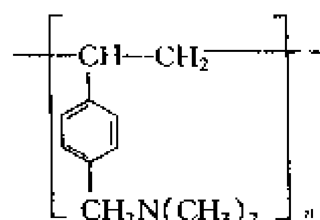
弱酸性阳离子交换树脂



强碱性阴离子交换树脂



弱碱性阴离子交换树脂

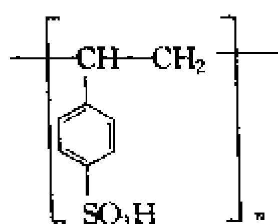


离子交换树脂种类繁多，商品排号各异，一般为颗粒状的固体高聚物，不溶于水和普通溶剂，具有一定强度。当与含有某种离子的溶液接触时，发生离子交换，移去溶液中的某种离子，而交换后的树脂失去离子交换能力，须经过再生处理以恢复其离子交换的功能。

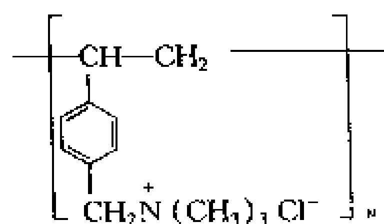
离子交换树脂广泛应用于水的纯化、稀有金属的提取、抗生素的提纯与分离，以及用作有机合成的催化剂等。

(59) 离子交换剂 ion exchanger

具有离子交换能力，能与溶液中的阳离子或阴离子进行离子交换的物质称为离子交换剂。可见，离子交换树脂当然是有效的离子交换剂，但离子交换剂不一定都是离子交换树脂。以前主要是限于利用天然的具有离子交换能力的物质，如沸石、磷酸锆等。现在主要是用合成的各种具有离子交换能力的树脂，例如阳离子交换树脂(Ⅰ)和阴离子交换树脂(Ⅱ)。



(Ⅰ)



(Ⅱ)

离子交换剂一般不溶于水和普通溶剂，但可以与溶液中的某些离子进行离子交换。交换后离子交换剂的离子交换能力消失，必须通过再生处理使其恢复。

(60) 离子交换膜 ion exchange membrane

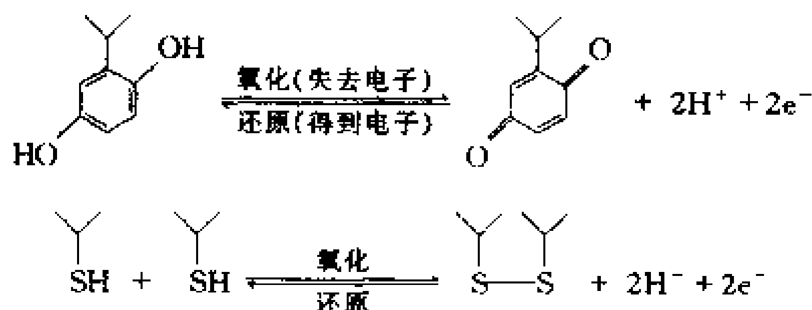
用离子交换树脂制作的、对不同离子具有选择透过性的薄膜叫做离子交换膜，也叫做选择透过性膜。一般由离子交换树脂粉末及胶粘剂制备而成。

根据所用离子交换树脂之不同，又分为阳离子交换膜和阴离子交换膜两大类。阳离子交换膜只允许阳离子透过，而阻止阴离子透过；阴离子交换膜的作用则恰好相反。

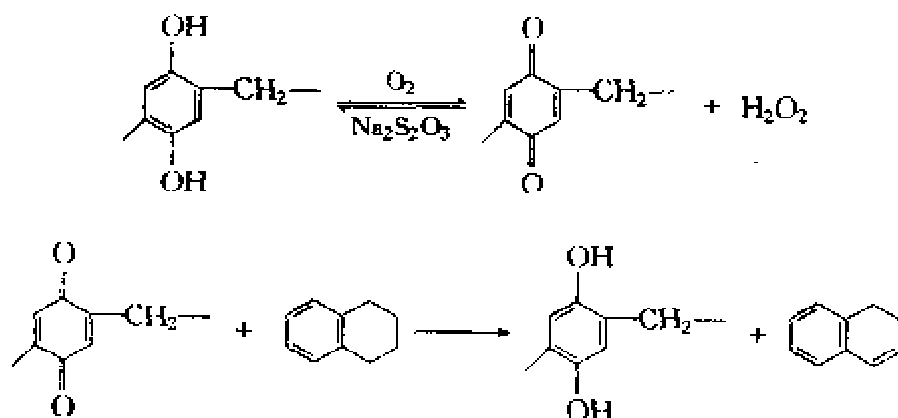
离子交换膜用途很广，在膜分离技术领域中占有重要的地位。在海水淡化的电渗析技术中，在防止汞害的浓缩制盐中，作为高能燃料电池的隔膜，作为反渗透和超过滤设备的隔膜已广泛应用。在电解还原制备己二腈、提取铀和一些食品、医药等的提纯和分离方面也已应用。作为仿生膜在探索生物细胞膜的奇妙选择透过性作用方面更具有深远的意义。

(61) 电子交换树脂 electron exchange resin

电子交换树脂即氧化还原离子交换树脂，也简称为氧化还原树脂。离子交换树脂除阳离子交换树脂和阴离子交换树脂外，还有某些特殊的离子交换树脂，如螯合型离子交换树脂和氧化还原离子交换树脂等。氧化还原离子交换树脂是指具有可逆的氧化还原作用的树脂。通常分子中含有某些活性基团（即官能团），例如酚羟基（—OH）、巯基（—SH）、醛基（—CHO）等，可以与其它物质作用发生电子交换，而进行氧化还原反应。例如：



树脂失去电子，由原来的还原形式变为氧化形式，而周围的物质则被还原。

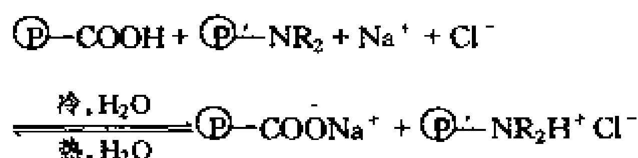


电子交换树脂一般用作氧化剂或还原剂，如除去水中溶解的氧气等。

(62) 两性树脂 amphoteric ion－exchange resin

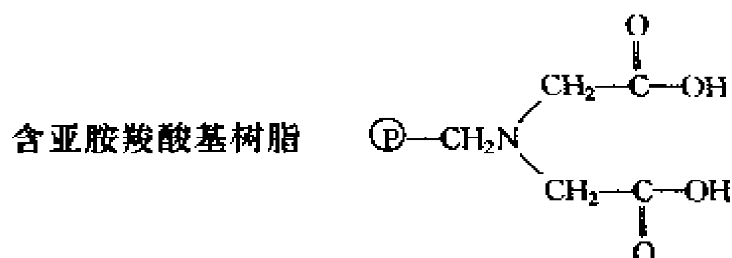
阴、阳两种离子交换树脂混合使用时，可以除去溶液中的阴、阳两种离子，达到去盐的目的。但再生时必须将两种树脂分开，分别用酸、碱进行处理。为了避免分开两种树脂的繁杂的手续，将两种性能相反的阴、阳离子交换活性基团（即官能团）连接在同一树脂骨架上，就构成两性离子交换树脂，简称两性树脂，即同时含有酸性交换基和碱性交换基的树脂。两种相反电荷的交换基可以在同一个大分子链上，也可以在两个不同而互相十分接近的大分子链上。

若同时含有的两种功能基（即官能团）为弱酸性和弱碱性离子交换基，则进行离子交换后，只用热水而勿须用酸、碱即可使其再生，这样的树脂又称为热再生树脂。



(63) 螯合型树脂 chelate ion－exchange resin

在网状体型骨架交联的大分子链上，连接有螯合基团的离子交换树脂称为螯合型离子交换树脂，简称螯合型树脂，也叫选择性离子交换树脂。螯合型树脂对特定离子，主要是对某些重金属离子，具有特殊的选择性的离子交换能力。这类树脂目前主要有两大类：





前者对碱土金属和重金属离子的选择性吸附较碱金属离子大得多，而后者只吸附重金属离子，完全不吸附碱金属和碱土金属离子。

（十六）天然产物和生物合成

(1) 碳水化合物 carbohydrate

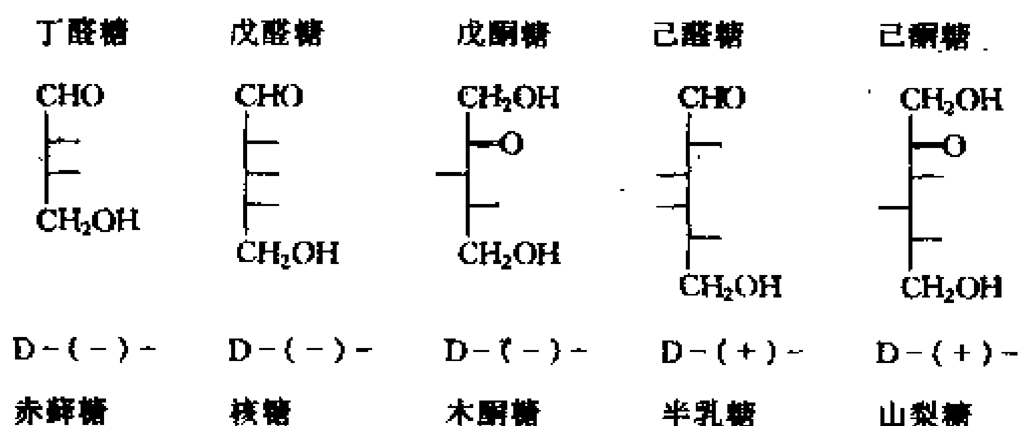
碳水化合物也叫糖（saccharide or sugar）。最初发现这类化合物是由碳、氧和氢三种元素组成，分子中氢和氧的比例为 2∶1，故将这类物质称为碳水化合物。可用通式 $C_x(H_2O)_y$ 表示，x 与 y 可以相等，也可以不等。例如葡萄糖的

分子式是 $C_6(H_2O)_6$，蔗糖的分子式是 $C_{12}(H_2O)_{11}$。也有些化合物在结构和性质上属碳水化合物，但组成与上述通式不符，如鼠李糖($C_6H_{12}O_5$)和氨基糖($C_6H_{13}O_5N$)。而甲醛(HCHO)、乙酸(CH_3COOH)等组成上虽符合通式，但结构和性质与碳水化合物完全不同。所以，碳水化合物的名称并不十分确切，只是历史名称的沿用。

碳水化合物从结构上看是多羟基醛或多羟基酮。碳水化合物按相对分子质量大小分为三类：单糖、低聚糖及多糖。

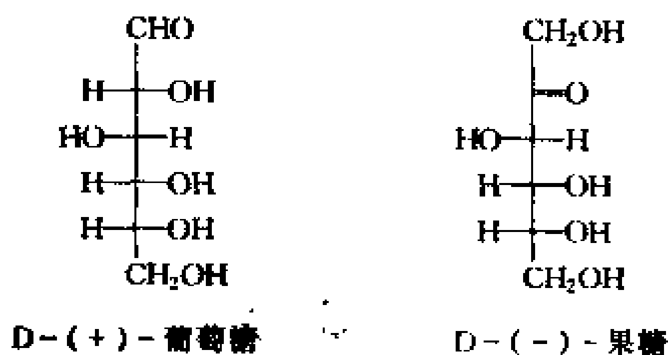
(2) 单糖 monosaccharide

不能水解为更小分子的糖类称为单糖。如葡萄糖、果糖等。单糖为无色晶体，能溶于水，绝大多数具有甜味，有变旋光现象。用不同的试剂氧化生成氧化程度不同的产物，用硼氢化钠还原生成相应的多元醇，与苯肼生成脎。根据碳原子数多少可分为丙糖、丁糖、戊糖和己糖等。按结构特点可分为醛糖(多羟基醛)和酮糖(多羟基酮)两大类。例如：



(3) 开链式结构 structure of open chain form

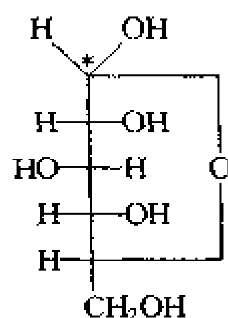
以 Fischer 投影式表示、且保持羰基官能团的单糖结构称为开链式结构。例如：

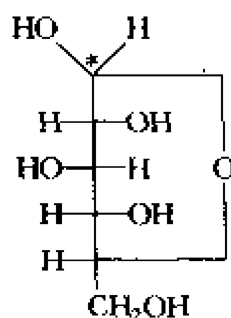


(4) 氧环式结构 structure of oxido-cyclic form

具有半缩醛或半缩酮结构特点的单糖结构称为氧环式结构。氧环式结构

比开链式结构多一个手性碳原子，因而，对应于一个开链式结构有两个氧环式结构，这两个氧环式结构分别称为 α－和 β－异头物(或异构体)。氧环式结构可用 Fischer 投影式或 Haworth 式(见 Haworth 式词条)表示。以 Fischer 投影式表示的 D－(＋)－葡萄糖的两个氧环式结构如下：





α－D－(＋)－葡萄糖　　　　β－D－(＋)－葡萄糖

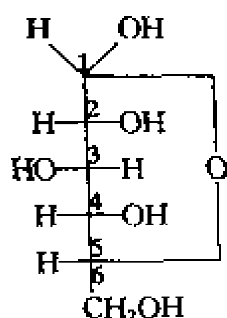
式中带“＊”号的碳原子是半缩醛碳原子，为形成氧环式时产生的手性碳原子。

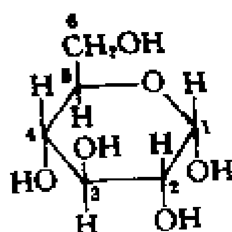
(5) Haworth 式

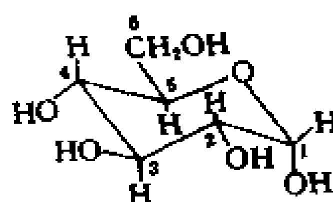
以五元氧环(也叫呋喃环)和六元氧环(也叫吡喃环)平面式表示环上各原子或基团空间排布的糖结构式称为 Haworth 式。糖类的结构还可以用较稳定的椅型构象表示。例如，D－(＋)－葡萄糖两种异构体的三种表示方法如下：

α－D－(＋)－葡萄糖：

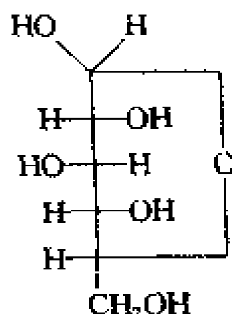
Fischer 投影式　　　Haworth 式　　　构象式

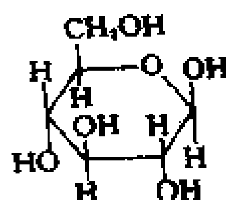


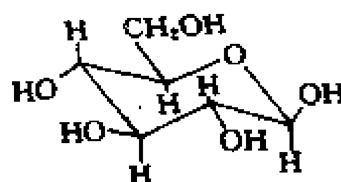




β－D－(＋)－葡萄糖：

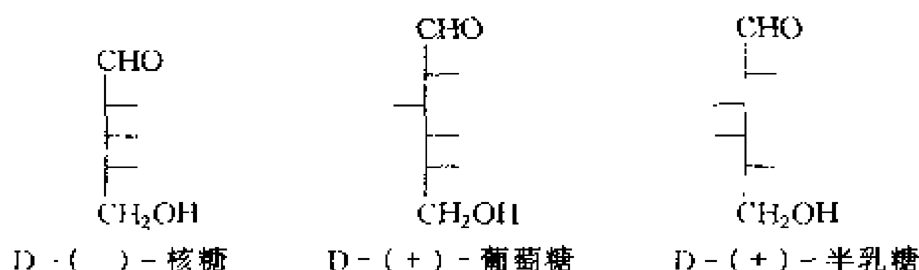






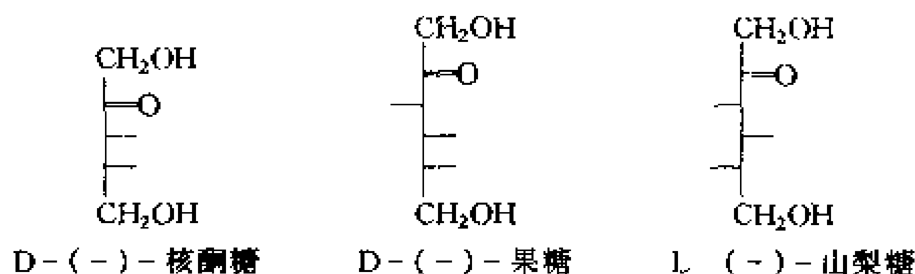
(6) **醛糖** aldose

糖分子中含有醛基的称为醛糖。例如，核糖、葡萄糖、半乳糖都是醛糖。其 Fischer 投影式如下：



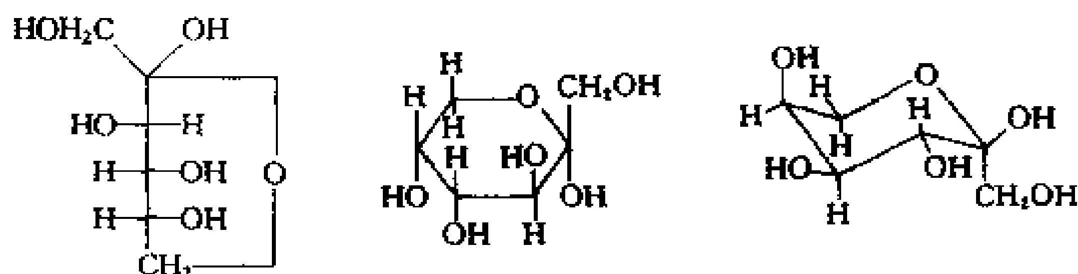
(7) **酮糖** ketose

糖分子中含有酮基的称为酮糖。例如，核酮糖、果糖及山梨糖都是酮糖。其 Fischer 投影式如下：



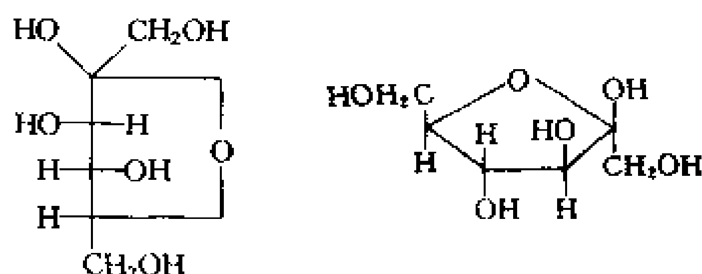
(8) **吡喃糖** pyranose

含氧六元杂环称吡喃环。因而，具有吡喃环的糖类就称为吡喃糖。如 α-D-吡喃果糖，其 Fischer 投影式、Haworth 式及构象式如下：



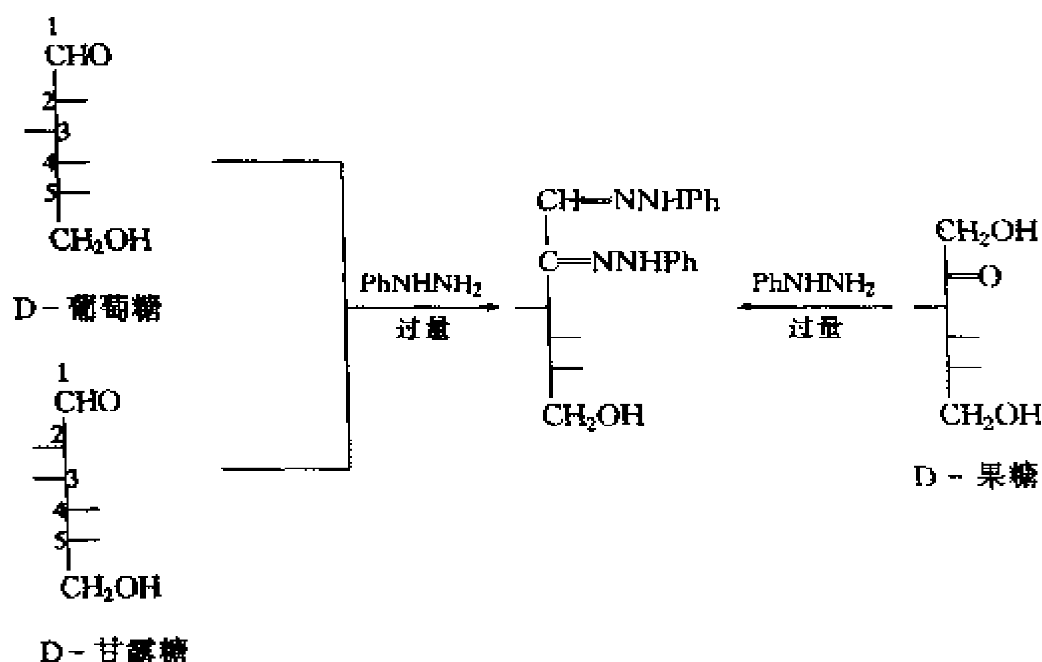
(9) **呋喃糖** furanose

含氧五元杂环称呋喃环。因此，具有呋喃环的糖类就称为呋喃糖。如 β-D-呋喃果糖，其 Fischer 投影式、Haworth 式如下：



(10) **糖脎** osazone

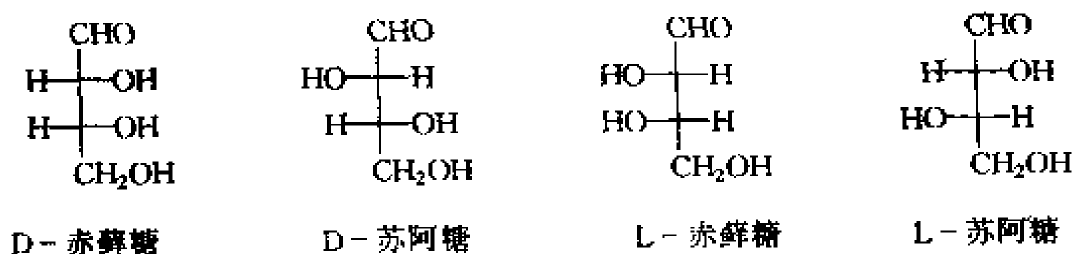
醛糖或酮糖与过量苯肼作用，在 C－1 和 C－2 处生成双苯腙产物称为糖脎。糖脎生成时，C－2 的手性消失，所以 C－2 差向异构体(如 D－葡萄糖和 D－甘露糖)生成相同的脎。相应的酮糖(D－果糖)也生成相同的脎。这是由于上述三个糖的 C－3，C－4，C－5 的构型是相同的。如下所示：



糖脎是不溶于水的黄色晶体，不同的糖脎具有不同的晶形，生成的速度也不同。因此，有机化学中常根据糖脎的晶形及生成的时间来检定某些糖。此外，糖脎还可用于确定糖的构型以及将醛糖转变为酮糖。

(11) **赤藓糖和苏阿糖** erythrose and threose

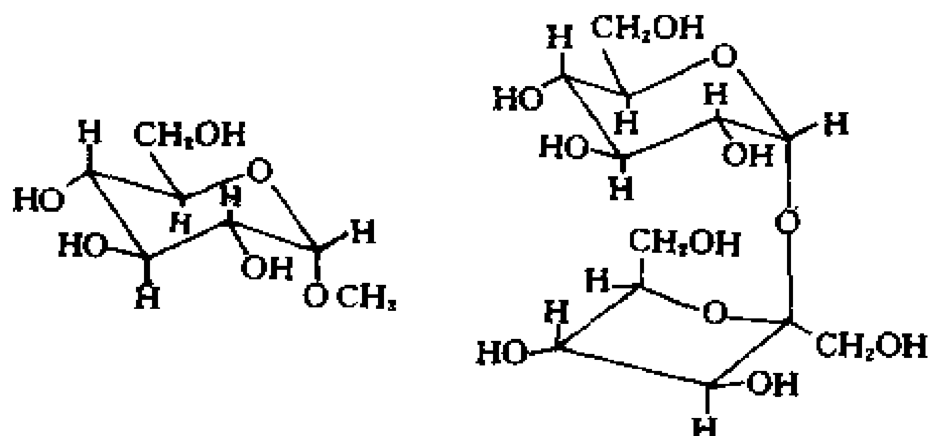
赤藓糖和苏阿糖都是具有四个碳原子醛糖的俗名。在四碳醛糖的Fischer投影式中，C－2 和 C－3 上的氢原子在碳链同侧的称为赤藓糖，在碳链异侧的称为苏阿糖。例如：



对于其它含有两个相邻手性碳原子的直链化合物，为确定手性碳原子的构型，常借助于赤型(赤式)或苏型(苏式)来表示(见赤型构型和苏型构型词条)。

(12) 苷 glycoside

苷又称配糖体，旧称甙。糖分子中，氧环式结构的半缩醛羟基（通称苷羟基）的氢原子被其它基团取代后的产物称为苷（或糖苷）。例如：

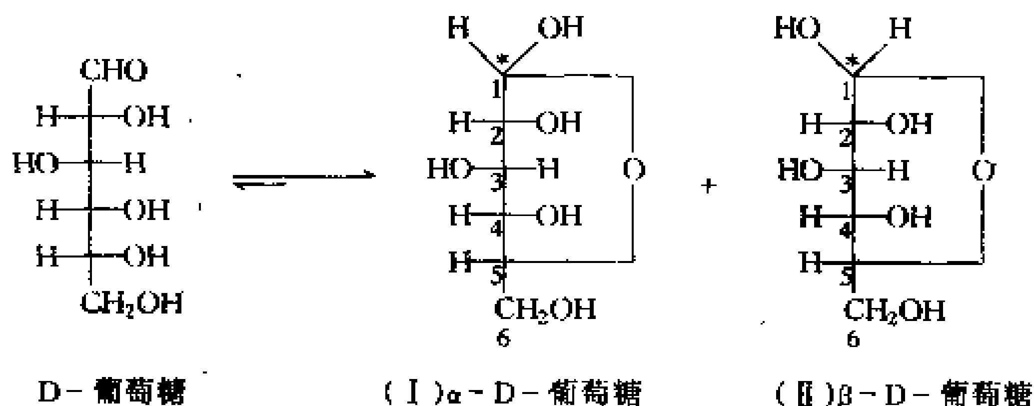


α－D－甲基葡萄糖苷　　α－D－吡喃葡萄糖基－β－D－呋喃果糖苷
或β－D－呋喃果糖基－α－D－吡喃葡萄糖苷

苷具有缩醛的结构，比较稳定，不易被氧化，无变旋光现象。由于苷羟基有α和β两种形式，苷也有α和β两种异构体。自然界的苷绝大多数是β型的。

(13) 苷原子 glycoside atom

糖分子由开链式结构转变成氧环式结构（即醛基变成半缩醛、酮基变为半缩酮）时，新形成的手性碳原子称为苷原子。例如下式标有＊的原子即为苷原子：



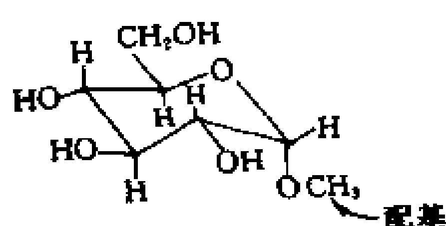
D－葡萄糖　　（Ⅰ）α－D－葡萄糖　　（Ⅱ）β－D－葡萄糖

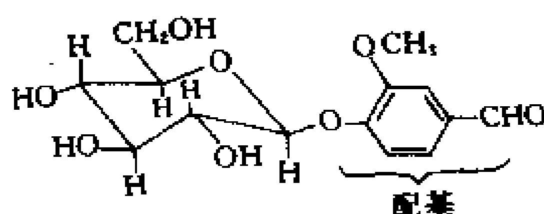
苷原子上的羟基称为苷羟基。苷羟基与决定构型的羟基（即倒数第二个碳原上的羟基）在Fischer投影式同侧定为α－异构体，如（Ⅰ），在异侧定为β－异构体，如（Ⅱ）。

(14) 配基 genin

糖苷中的非糖部分称为配基。配基可以是一个简单的非糖分子，也可以

是一个复杂的非糖分子。例如，α－D－甲基葡萄糖苷中的甲基、β－香兰素－*O*－葡萄糖苷中的4－(3－甲氧基)苯甲醛基即为配基。



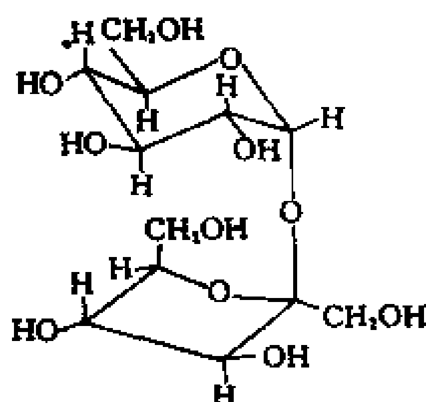


α－D－甲基葡萄糖苷　　　　β－香兰素－*O*－葡萄糖苷

生物体中存在的天然糖苷种类很多，某些糖苷类物质具有的重要生理功能多由配基决定。

(15) 二糖 disaccharide

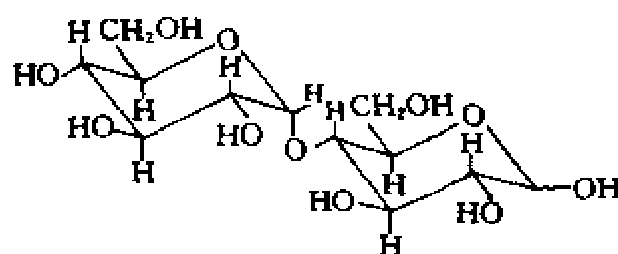
两个单糖分子通过苷键连接而成的糖称为二糖。自然界存在的二糖多由己糖组成。由于两个单糖分子结合成二糖分子的结合方式不同，存在两种类型的二糖。一种是由两个单糖分子的苷羟基间脱水形成苷键而结合。这类二糖无变旋光现象，称为非还原糖，蔗糖属此类。另一种是由一个单糖分子中的苷羟基和另一个单糖分子中的醇羟基(通常多是C－4上的羟基)脱水形成的苷键而结合。这类二糖具有变旋光现象，称为还原糖，麦芽糖、纤维二糖等属此类。它们的结构表示如下：



蔗糖

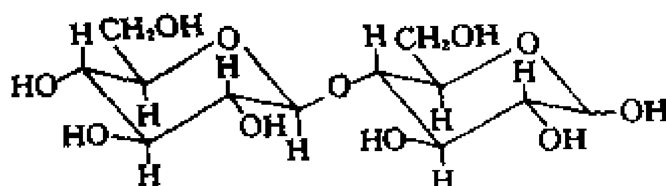
β－D－呋喃果糖基－α－D－吡喃葡萄糖苷

或α－D－吡喃葡萄糖基－β－D－呋喃果糖苷



麦芽糖

4－*O*－(α－D－吡喃葡萄糖基)－D－吡喃葡萄糖苷

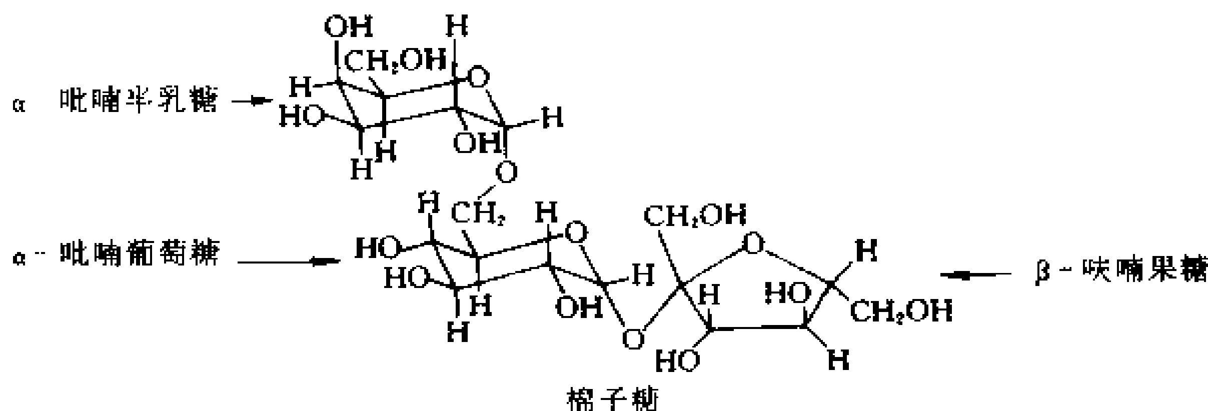


纤维二糖

4－*O*－(β－D－吡喃葡萄糖基)－D－吡喃葡萄糖苷

(16) 低聚糖 oligosaccharide

由两个或两个以上相同或不同的单糖分子(一般是2~9个单糖分子)失水结合起来的分子称低聚糖。其中最重要的是二糖(见二糖词条)。棉子糖是三糖,它是由葡萄糖、果糖及半乳糖组成,其结构式如下:



棉子糖

棉子糖主要存在于棉子和桉树的甘性分泌物(甘露蜜)中。它是一种非还原糖。

(17) 多糖 polysaccharide

由多个(一般大于10个)单糖分子以苷键连接而成的糖称为多糖。纤维素、淀粉和糖原等是自然界分布最广、也是最重要的多糖。多糖没有还原性和变旋光现象,无甜味,大多数不溶于水。

由相同单糖组成的多糖称为均多糖(或同多糖、均聚糖)。如淀粉、纤维素都是由D-葡萄糖组成的。由两种以上单糖组成的多糖称为杂多糖(或异多糖)。如存在于松木中的多聚阿拉伯半乳糖,存在于皮肤中的多聚半乳糖氨基艾杜醛酸(—O—硫酸酯)等。

(18) 糖原 glycogen

俗名肝糖,又称动物淀粉(animal starch)。是由大约1 000 000 D-葡萄糖单元通过α-1,4-苷键和α-1,6-苷键结合成的多糖。其结构与支链淀粉相似,但分支程度比支链淀粉高。糖原是无色粉末,易溶于水,遇碘呈紫红色。主要存在于动物的肝脏和肌肉中,是动物能量的主要来源。当血液中葡萄糖含量高时,它就结合成糖原存于肝脏或肌肉中,当血液中葡萄糖含量降低时,糖原就分解为葡萄糖供给肌体能量。

(19) 还原糖 reducing sugar

在单糖或低聚糖分子中,具有半缩醛(或半缩酮)结构、能还原Fehling试剂和Tollens试剂、并能与过量苯肼生成脎的糖称为还原糖。例如,单糖中的葡萄糖、果糖,二糖中的麦芽糖、纤维二糖等。分子中不含半缩醛(或半缩酮)结构、且不与上述试剂反应的糖称为非还原糖。例如蔗糖(它们的结构式见

"氧环式结构"及"二糖"词条)。

(20) 左旋糖 levulose

能使平面偏振光的偏振面向左旋的糖称为左旋糖。表示左旋糖的旋光度时,在其比旋光度数字前冠以"—"号。例如,自然界得到的果糖($[\alpha]_D^{20}=-92°$,水溶液)、核糖($[\alpha]_D^{20}=-21.5°$)、脱氧核糖($[\alpha]_D^{20}=-60°$)等都是左旋糖。

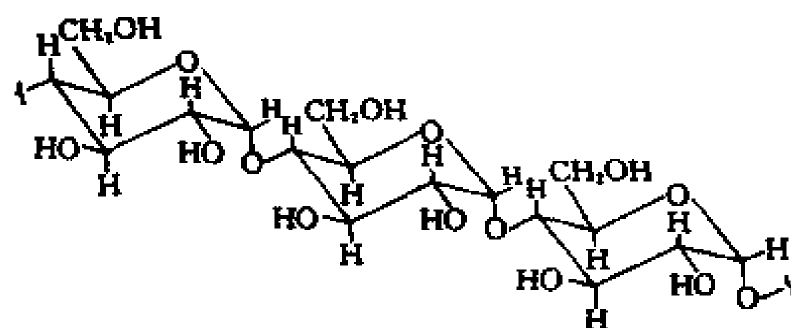
(21) 右旋糖 dextrose

能使平面偏振光的偏振面向右旋的糖称为右旋糖。表示右旋糖的旋光度时,在其比旋光度数字前冠以"+"号。例如,自然界得到的葡萄糖($[\alpha]_D^{20}=+52.7°$,水溶液)、蔗糖($[\alpha]_D^{20}=+66.5°$,水溶液)、麦芽糖($[\alpha]_D^{20}=+173°$)等都是右旋糖。

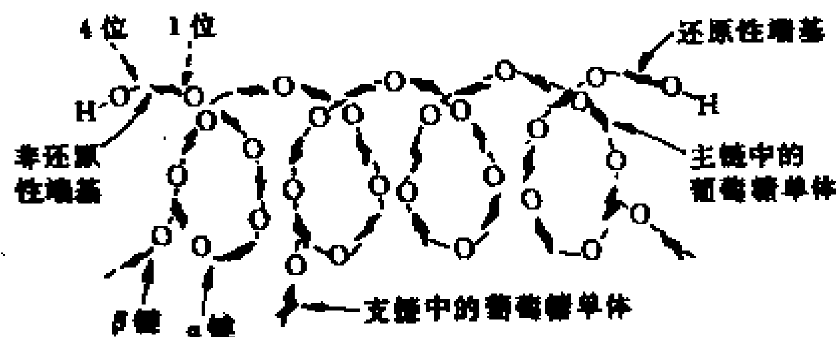
(22) 淀粉 starch

淀粉存在于植物的种子、茎和根块中。是无色、无味、无臭的颗粒,不溶于一般的有机溶剂,无还原性。其分子式是$(C_6H_{10}O_5)_n$。淀粉是由两种高聚葡萄糖分子组成。一种是直链淀粉,另一种是支链淀粉,其比例随植物的品种而异,前者约占10%~30%,后者约占70%~90%。

直链淀粉能溶于热水。它是由葡萄糖单元以α-1,4-苷键结合的链状化合物,一般含有250个以上葡萄糖单元。其结构(Ⅰ)和空间螺旋状态(Ⅱ)如下图所示:

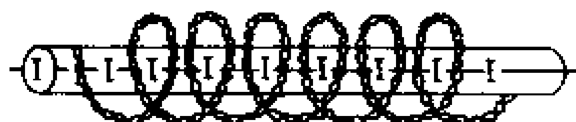


(Ⅰ)直链淀粉

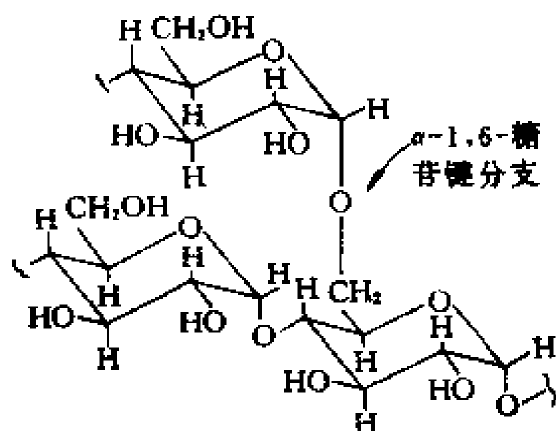


(Ⅱ)直链淀粉结构示意图

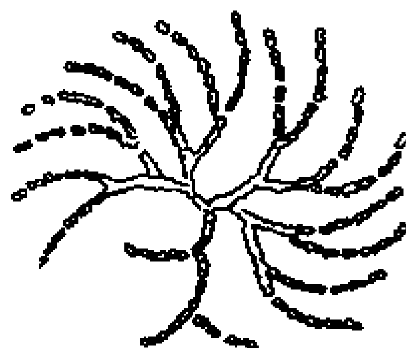
直链淀粉遇碘呈蓝色并不是碘与淀粉之间形成了化学键，而是碘分子钻入螺旋空隙中形成复合物（如下图）。因此，淀粉可作为碘是否存在的指示剂。



支链淀粉不溶于水，在热水中呈糊状。组成支链淀粉的葡萄糖单元在1000个以上。葡萄糖单元的连接方式除1，4－苷键外，还存在1，6－苷键。因而它的结构具有分支，大约20～25个葡萄糖单元具有一个支链，其结构（Ⅰ）和空间状态（Ⅱ）如下图所示：



（Ⅰ）支链淀粉



（Ⅱ）

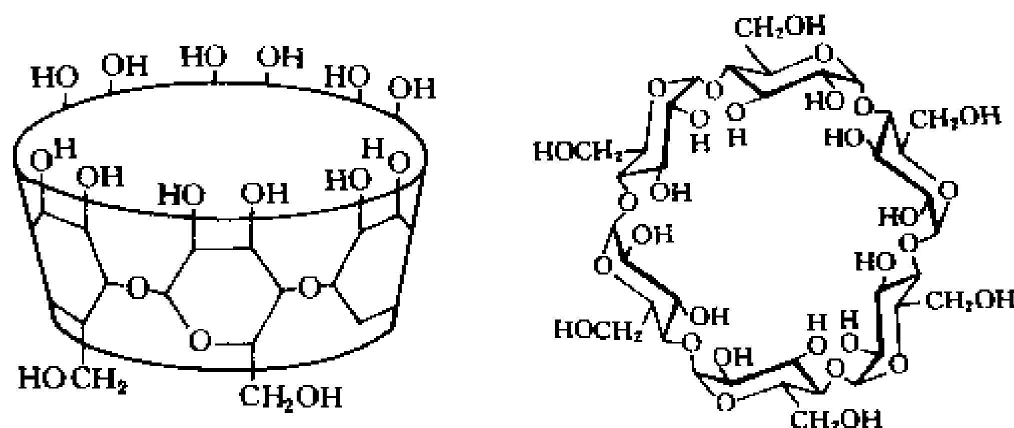
支链淀粉遇碘呈红紫色。

(23) 糊精 dextrin

淀粉在酸、加热或α－淀粉酶的作用下部分水解，得到比淀粉相对分子质量小得多的糖称为糊精。其中相对分子质量稍大的，遇碘呈红色的称红糊精；相对分子质量较小的，遇碘不发生颜色变化的称无色糊精。无色糊精有还原性，溶于水并具有粘性；因此，可做粘合剂及纸张上胶和布匹上浆。无色糊精继续水解可得麦芽糖和D－葡萄糖。

淀粉经环糊精糖基转化酶水解得到一种环状低聚糖称为环糊精。一般情况下，环糊精是由6～8个葡萄糖单元通过α－1，4－苷键结合成环。根据成环葡萄糖单元分别称α，β，γ－环糊精。以α－环糊精为例，其结构和形状如404页图所示。环糊精为晶体，具有旋光性。各种环糊精对碘呈现不同的颜色，α－环糊精呈青色，β－环糊精呈黄色，γ－环糊精呈紫褐色。环糊精由于分子中没有半缩醛羟基，故无还原性。同时对酸和普通淀粉酶也比较稳定。环糊精中间的空穴和冠醚一样，可选择性地和一些有机化合物形成包合物。

由于环糊精具有极性的外侧和非极性的内侧，它可以包含非极性分子，而形成的包合物却能溶于极性溶剂中，因此可作为相转移催化剂使用。另外，它常用于立体选择合成以及仿生合成、分离和医药工业中。它最重要的用途是作为研究酶作用的模型。



α 环糊精

(24) 可溶性淀粉 soluble starch

淀粉在酸性条件下缓和地水解(如用 7.5% 的盐酸，在室温下放置 7 天)，生成相对分子质量比糊精大的多糖称可溶性淀粉。可溶性淀粉是白色或淡黄色粉末，无臭无味，不溶于冷水，可溶于或分散于沸水中。其 1% 的胶体溶液可用于纸张上胶，纺织品上浆以及化学指示剂等方面。

(25) 淀粉酶 amylase

又称糖化酶。它是能使淀粉、糖原水解生成糊精或麦芽糖的酶的总称。按其来源分为：植物淀粉酶(如麦芽淀粉酶)和微生物淀粉酶(如细菌淀粉酶)两类。按其作用分为：α－淀粉酶和 β－淀粉酶两种。它们存在于动物的唾液、胰液及植物的胚芽和曲霉中。它们只能水解 α－1,4－苷键。

(26) α－淀粉酶 α－amylase

又称液化酶或糊精化酶。能使淀粉迅速水解生成低分子糊精的淀粉酶称为 α－淀粉酶。它存在于动物(胰液、唾液)、植物、真菌和细菌中。若将麦芽汁加热到 70℃，保持 15 min，其中所含 β－淀粉酶失活，剩余的是 α－淀粉酶。α－淀粉酶只能水解 α－1,4－苷键。主要用于制造糊精。

(27) β－淀粉酶 β－amylase

也称麦芽糖化酶。能将直链淀粉水解成麦芽糖的淀粉酶称为 β－淀粉酶。它存在于未发芽的小麦、燕麦、大豆和甘薯中。若将麦芽汁调节到 pH＝3.6，在 0℃ 条件下，可使 α－淀粉酶失活，剩下的是 β－淀粉酶。它用于生产麦芽糖浆、制造饴糖。

(28) 淀粉糖 starch sugar

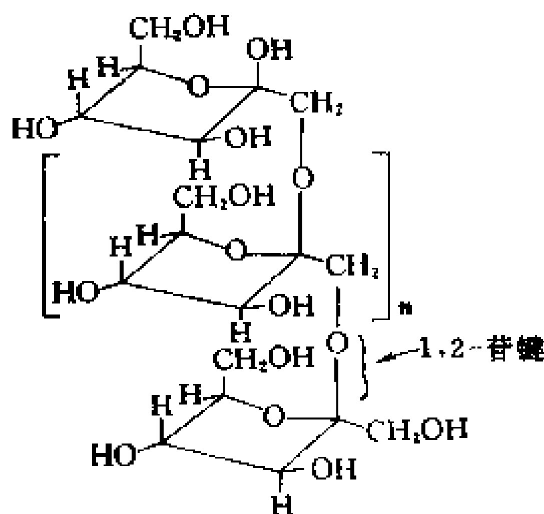
由淀粉水解制成的葡萄糖称为淀粉糖。主要成分是葡萄糖，还有麦芽糖及糊精。用作食品或用于制造糖果、药物等。

(29) 淀粉指示剂 starch indicator

在分析化学中，用碘量法滴定时，指示终点所使用的可溶性淀粉溶液称为淀粉指示剂。可溶性淀粉在碘离子存在时，能与极微量的碘生成蓝色的包合物，反应极为灵敏。亦可制成淀粉碘化钾试纸，用于检验氧化剂的存在，使用操作简便、灵敏。

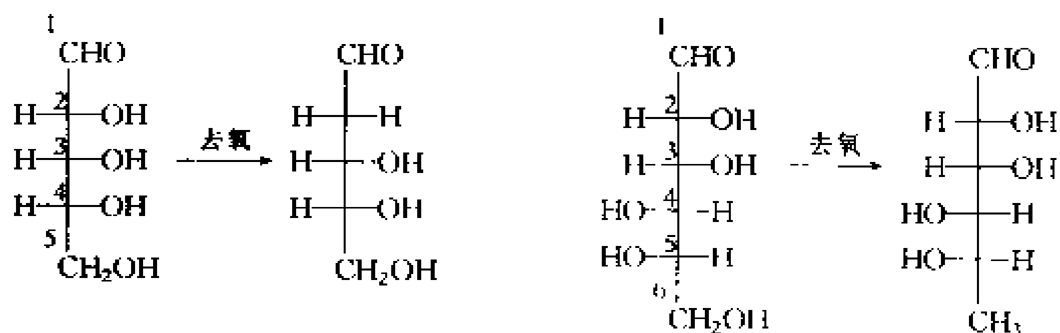
(30) 菊糖 inulin

又名菊粉。主要存在于菊科植物的根部。是白色颗粒或粉末。它是由β-D-呋喃果糖通过1,2-苷键结合成的多糖。易溶于水成胶体溶液。不能还原Fehling试剂。具有旋光性，$[\alpha]_D^{20} = -38.3°$。对碱稳定。菊粉在酸催化下完全水解生成果糖。可用来做糖果及糖尿病人的食物。



(31) 脱氧糖 deoxysugar

单糖分子中的羟基脱去氧原子生成的化合物称为脱氧糖。例如：



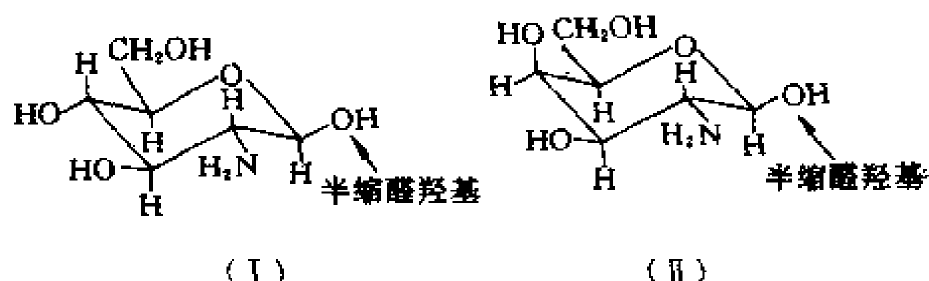
D-果糖　　　2-脱氧-D-核糖　　　L-甘露糖　　　6-脱氧 L-鼠李糖

脱氧糖是核酸、糖苷、低聚糖和多糖的组成部分，广泛存在于自然界。上述

2－脱氧－D－核糖是脱氧核糖核酸的组成部分。脱氧糖是由多糖或糖苷水解而得。

(32)氨基糖 aminosugar

糖分子中，半缩醛羟基之外的其它羟基被氨基取代后，生成的化合物称为氨基糖。例如，2－氨基－2－脱氧－D－葡萄糖(Ⅰ)和2－氨基－2－脱氧－D－半乳糖(Ⅱ)的结构式如下：

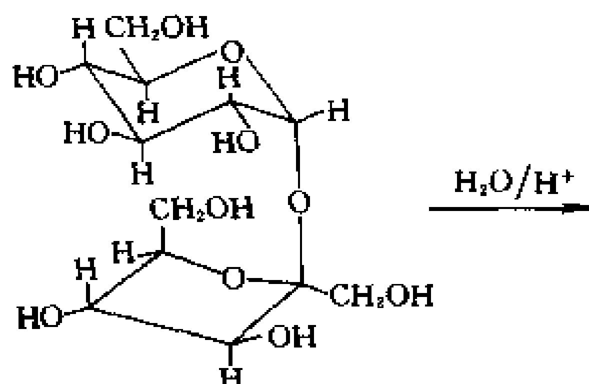


(Ⅰ)　　　　(Ⅱ)

氨基糖具有游离的醛基或酮基，能保持原来的醛糖和酮糖的性质。氨基糖是很多糖和蛋白质的组成部分，广泛存在于自然界，具有重要的生化作用。自然界存在的氨基糖绝大多数是2－氨基－2－脱氧糖，其中最重要的是(Ⅰ)和(Ⅱ)。

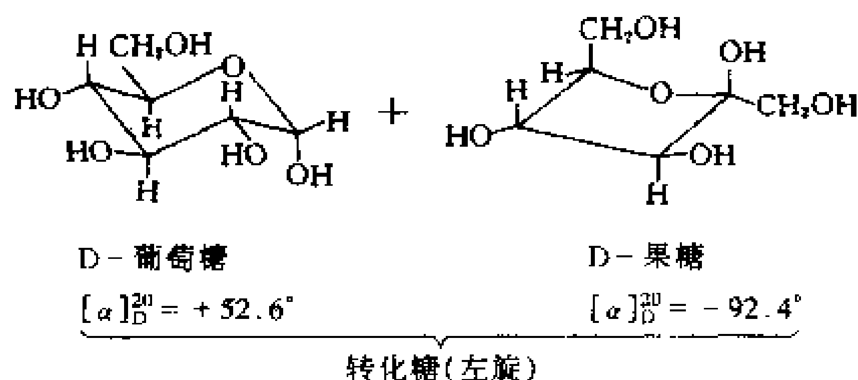
(33) 转化糖 invert sugar

转化糖是蔗糖酸性水解的产物。是等量的D－(＋)－葡萄糖和D－(－)－果糖的混合物。蔗糖是右旋的，但由于D－果糖左旋光度大于D－葡萄糖的右旋光度，故水解后两个单糖混合物是左旋的，因此一般把水解产物称为转化糖。



蔗糖，$[\alpha]_D^{20}=+66°$

(右旋)

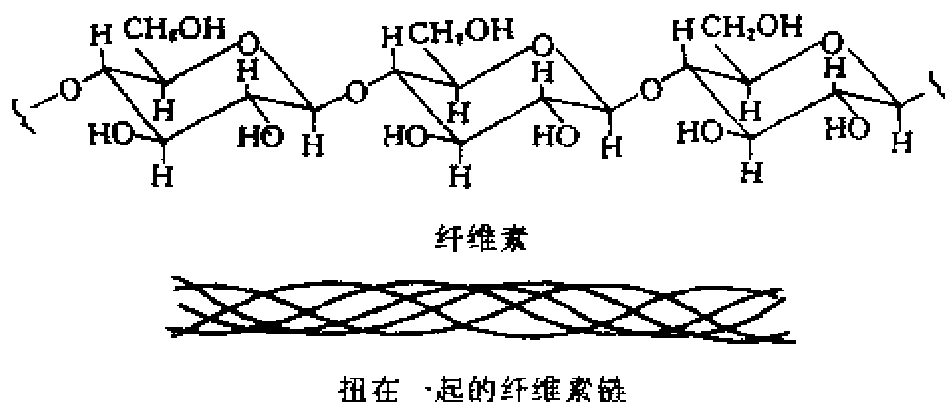


蜂蜜中大部分是转化糖。转化糖通常是褐色晶体，多用于制糖、蜜饯等。

(34) 纤维素 cellulose

纤维素是自然界最丰富的有机化合物，它是植物细胞壁的主要组分，一般植物干、叶中含纤维素 10%～20%，木材中含 50%，棉纤维中含 90%。

纤维素是由葡萄糖单元通过 $\beta-1,4-$ 苷键结合形成的链状高聚物，所含葡萄糖单元为几千乃至几万，结构中不存在支链。其存在状态则由于各链间通过氢键相互扭合，形成与麻绳相似的一束纤维素链。其结构和链束如下图所示：



纤维素



扭在一起的纤维素链

(35) 纤维素醚 cellulose ether

纤维素在氢氧化钠存在下与卤代物作用生成的醚类化合物称为纤维素醚。

$$\text{纤维素}—OH + RCl \xrightarrow{NaOH} \text{纤维素}—OR + NaCl + H_2O$$

式中 RCl 中的 R 为 CH_3, CH_2CH_3, CH_2CH_2OH, CH_2COOH, $CH_2CH_2NH_2$ 等。其中甲基纤维素(纤维素—OCH_3)的水溶液具有胶体性质，用作消泡剂、分散剂、增稠剂等。羧甲基纤维素的钠盐(纤维素—OCH_2COONa)广泛用于石油钻井中泥浆的稳定剂，纺织工业中经纱的上浆，在造纸、医药等工业中也有应用。

(36) 人造丝 artificial silk

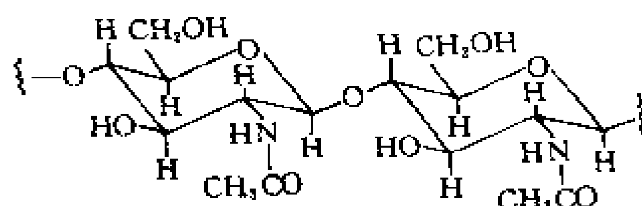
天然纤维素经化学方法加工制成的长丝统称人造丝。主要品种有：粘胶丝、铜氨丝和醋酸酯丝，前两者是再生纤维（加工条件、过程不同，成丝后纤维组成未变），后者是一种皂化的醋酸纤维。例如，将纤维素先与醋酸反应生成醋酸纤维素，然后将其溶于丙酮中，经喷丝嘴压入热空气中使丙酮挥发，这样形成的细丝即醋酸纤维素人造丝。它是制造轮胎纤维（轮胎帘子布）的优质原料。又如，纤维素与二硫化碳在氢氧化钠存在下反应生成纤维素黄原酸酯的钠盐，再将钠盐溶于碱中，加适量水形成粘稠溶液（叫粘胶），将粘胶通过喷丝嘴进入稀硫酸中就形成了细丝即粘胶人造丝（在加工过程中，纤维素黄原酸酯的钠盐经酸分解重新生成原来的纤维素）。

(37) 人造棉 artificial cotton

人造棉是棉型人造短纤维的俗称。是化学短纤维的一类。以纤维素为原料制成的人造纤维，切成与棉纤维相当的长度，进行纯纺或与棉纤维混纺。有时将脱胶的野杂纤维也称人造棉。

(38) 甲壳素 chitin

亦称甲壳质。它是由 2－乙酰氨基－2－脱氧－D－葡萄糖通过 $\beta-1,4$－苷键结合成的链状高聚物。结构中不存在分支，实际上也是一个多糖，可以看做是纤维素的衍生物。其结构如下：

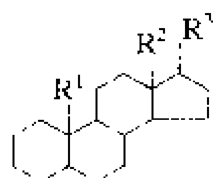


甲壳质

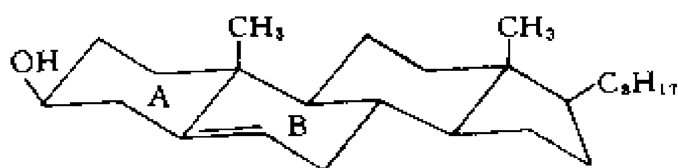
甲壳质为无色晶体，不溶于水和乙醇、乙醚，但溶于无水甲酸、浓硫酸、浓盐酸和 85%磷酸中。自然界的甲壳质一般与某些非糖物质（如蛋白质、类脂化合物）键合。甲壳质存在于真菌、酵母、无脊椎动物和节支动物（虾、蟹等）甲壳中。可用作纺织品的防缩、防皱整理剂，玻璃、金属的粘合剂等。

(39) 甾族化合物 steroid

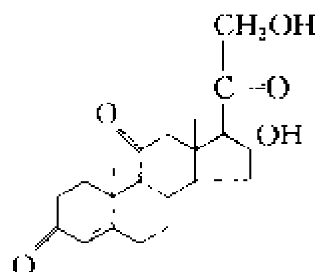
又名类固醇。这类化合物都含有一个环戊烷与全氢菲并联的骨架，一般还带有三个侧链。通式为（Ⅰ），式中 R^1 和 R^2 一般为甲基，称为角甲基；R^3 为具有 2，4，5，8，9，10 个碳原子的侧链。胆固醇（Ⅱ）、肾上腺皮质激素——可的松（Ⅲ）等都是甾族化合物。它们的结构如下：



（Ⅰ）



（Ⅱ）胆固醇

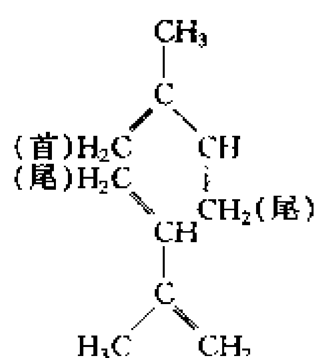


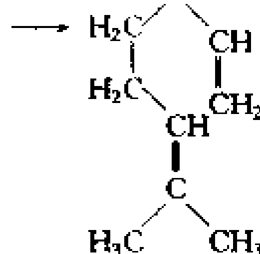
（Ⅲ）可的松

甾族化合物广泛存在于动植物体内，具有重要的生理活性。例如，可的松能促使蛋白质转变为糖，并能抑制糖的氧化，胆甾酸在肠中帮助油脂的乳化和吸收。甾型激素多用于药物，如毛地黄素苷元是一种强心苷等。

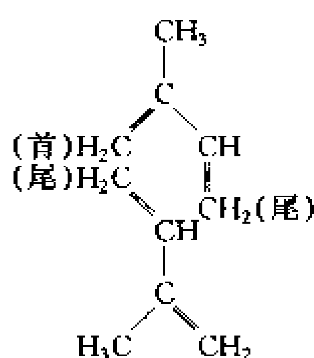
(40) 萜类化合物 terpenoid

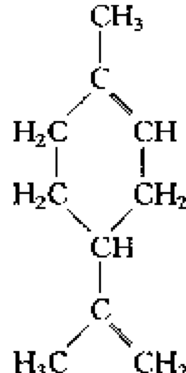
萜类化合物分布在动植物界，特别是在植物香精油中，属于挥发性物质。萜类化合物分子是由两个或两个以上异戊二烯单元组成，可以组成开链的和环状的两种。开链萜和环状萜的代表分别是月桂烯和对柠烯，它们都是由两个异戊二烯组成，其形成和结构如下：





月桂烯





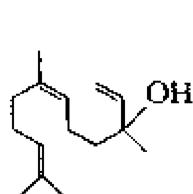
对柠烯

根据萜分子中碳原子数是异戊二烯碳原子数的倍数多少，可分为单萜、倍半萜、二萜等。

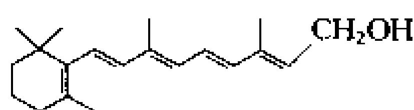
	单萜	倍半萜	二萜	三萜
碳原子数	10	15	20	30
异戊二烯单位	2	3	4	6

例如，橙花叔醇是倍半萜，有水果香味，用于调配香料；维生素A为二萜，是动物生长所必需的物质，人体缺乏它，将导致夜盲症；鲨鱼肝中的角鲨烯是三萜，具有弱的香气，在生物体内可转化为胆固醇；β－胡萝卜素为四萜。它们的结

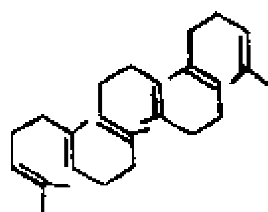
构如下：



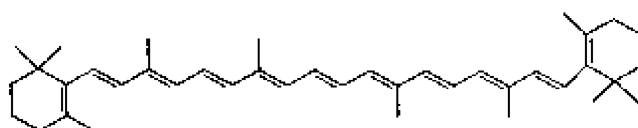
橙花叔醇



维生素 A



角鲨烯



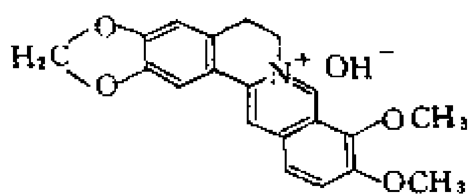
β－胡萝卜素

(41) 激素 hormone

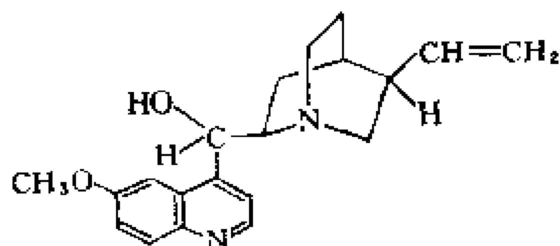
激素是生物体内产生的，通过体液或细胞外液运送到特定作用部位，从而引起特殊激动效应（调节控制各种物质的代谢或生理功能）的一种微量的有机化合物。也可以把这类化学物质看做生物体内的"化学讯息"。激素按其化学本质可分为三类：①含氮激素（包括蛋白质激素、多肽激素和氨基酸衍生物激素），②甾醇类激素，③脂肪酸激素。按激素产生及作用的生物环境也可分为三类：①动物激素（如甾醇激素、蛋白质激素等），②昆虫激素（如内激素、信息激素等），③植物激素（由于大量使用化学合成的激素，故亦称"植物生长调节剂"）。激素在肌体的生命活动中起着重要作用。正常情况下，各种激素的作用是相互平衡的。任一种内分泌机能发生亢进或减退，平衡被破坏，正常的代谢及生理功能紊乱，影响肌体正常发育和健康，甚至引起死亡。

(42) 生物碱 alkaloid

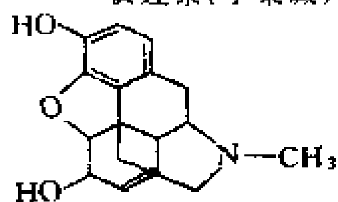
生物碱是一类存在于植物体及个别动物体中的碱性含氮有机化合物。对人和动物有强烈生理作用。生物碱的种类很多且结构一般比较复杂，具有环状或开链胺的结构，在植物体内常与有机酸（果酸、琥珀酸、乳酸等）结合成盐而存在。多数生物碱为无色晶体、味苦、毒性大、难溶于水。生物碱在植物体内是由氨基酸转化来的。几种重要的生物碱如：黄连素（小檗碱，存在于黄连中，用于治疗肠胃炎及菌痢），金鸡纳碱（奎宁，存在于金鸡纳霜树皮中，对某些疟原虫有迅速杀灭效能，其作用与氯喹相似，但较弱），吗啡碱（存在于鸦片中，有强镇痛效力，用于局部麻醉，但反复多次使用后可成瘾，故需严格控制），颠茄碱（阿托平，存在于颠茄、曼陀罗等中，用于治疗胃、肠绞痛，解痉挛等）。它们的结构如下：



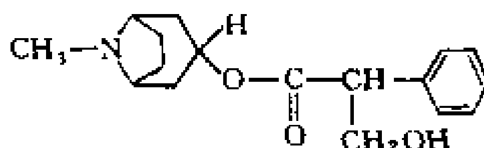
黄连素(小檗碱)



金鸡纳碱(奎宁)



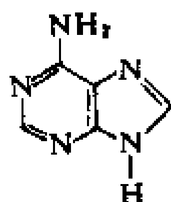
吗啡碱



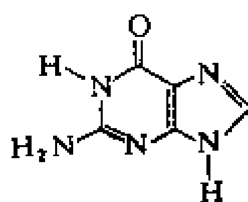
颠茄碱(阿托平)

(43) 核苷 nucleoside

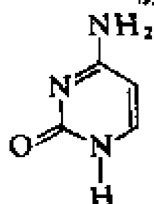
核苷是由戊糖和杂环碱组成的。糖组分是 D－核糖和 D－2－脱氧核糖，它们都是以 β－呋喃形式存在。核酸中的杂环碱称为碱基，它们是嘌呤和嘧啶的衍生物。例如：



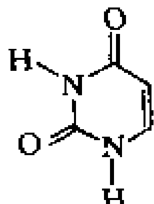
腺嘌呤 A



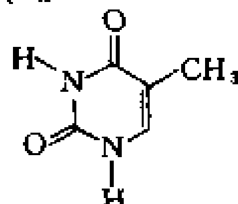
鸟嘌呤 G



胞嘧啶 C



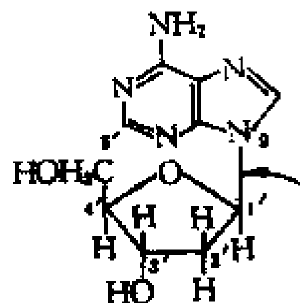
尿嘧啶 U



胸腺嘧啶 T

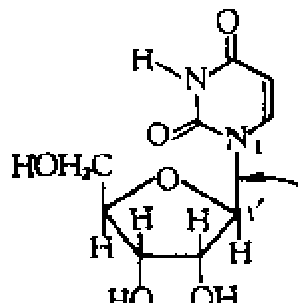
A, G, C, T, U 分别为各种碱性的代表符号。

由嘌呤环 9 位氮原子或嘧啶环 1 位氮原子上的氢原子与糖分子中 1′位上的羟基脱水生成的核苷(可以 β－N－苷表示)举例如下：



嘌呤 9
糖 1′
β－苷键
(对碱稳定)

2′－去氧腺苷(A)



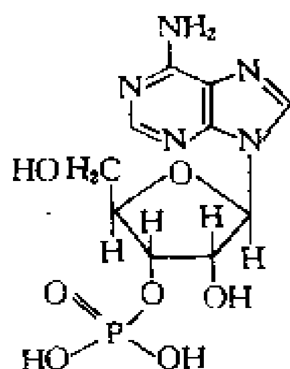
嘧啶 1
糖 1′
β－苷键
(对碱稳定)

尿苷(U)

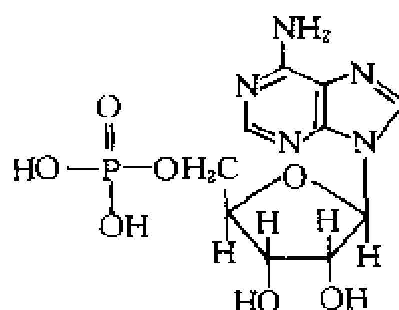
核苷是核酸的组成部分。

(44) 核苷酸 nucleotide

核苷中核糖的羟基与磷酸形成的酯称为核苷酸。例如腺苷－3′－磷酸及腺苷－5′－磷酸，其结构如下：

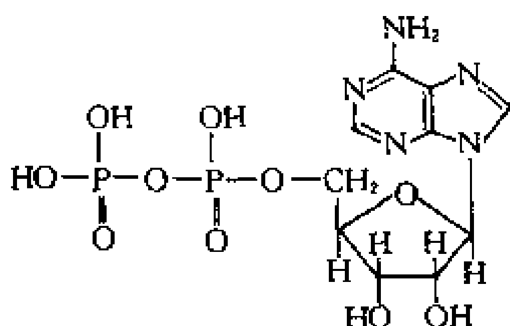


腺苷－3′－磷酸

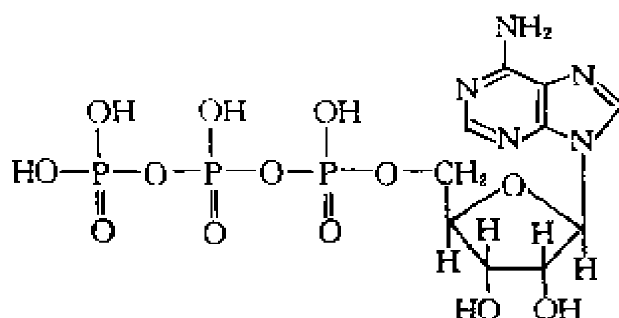


腺苷－5′－磷酸

核苷酸除了作为构成核酸的基本单位外，它们的某些衍生物还具有重要的生理功能。例如腺苷－5′－二磷酸(ADP)和腺苷－5′－三磷酸(ATP)在细胞代谢中，起着储存能量的作用，当焦磷酸酯键水解时，释放的能量传递给需要能量的反应。辅酶烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NDA⁺)是许多生物氧化还原反应中不可缺少的物质。



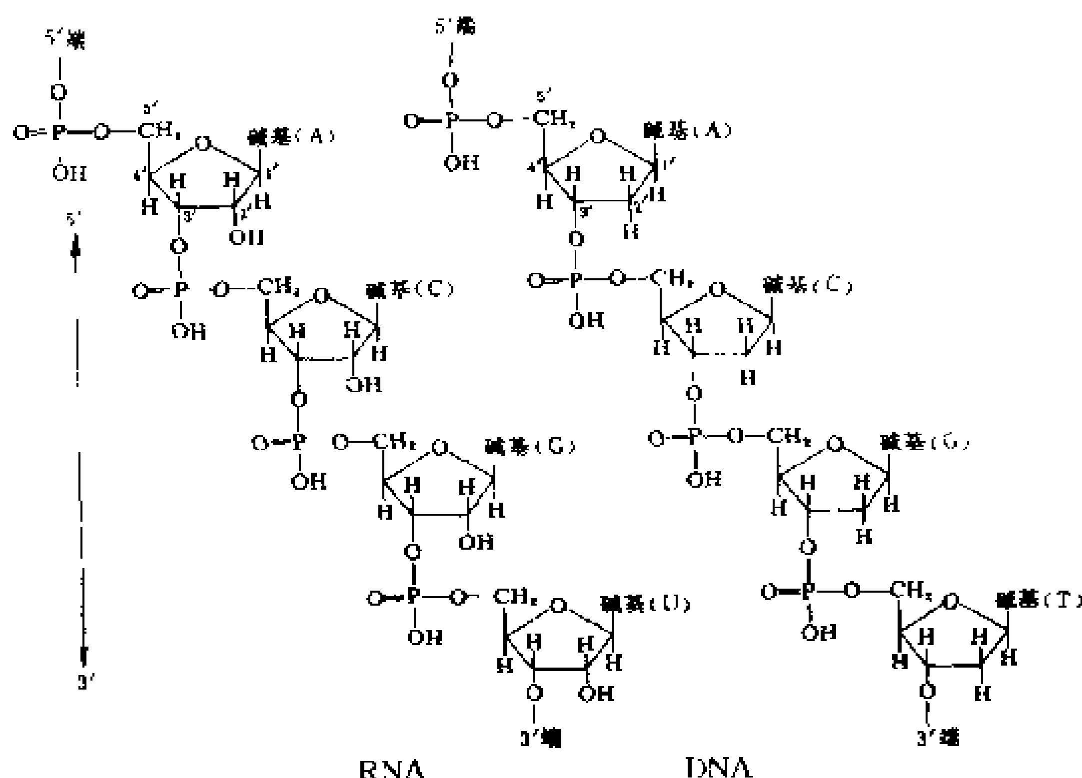
腺苷－5′－二磷酸(ADP)



腺苷－5′－三磷酸(ATP)

(45) 核酸 nucleic acid

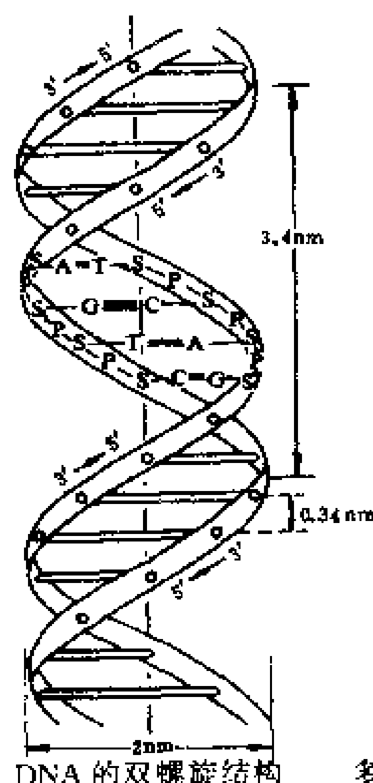
核酸是由核苷酸聚合成的大分子。它是一个核苷酸的戊糖C－3′的羟基和另一个核苷酸C－5′的羟基之间形成的磷酸酯链将核苷酸连接在一起的。核酸分为两类：①由D－核糖组成的称核糖核酸(RNA)，②由D－2－脱氧核糖组成的称脱氧核糖核酸(DNA)。在RNA和DNA中，除糖体不同外，碱基也有差异。它们的组成及一级结构如下图所示：



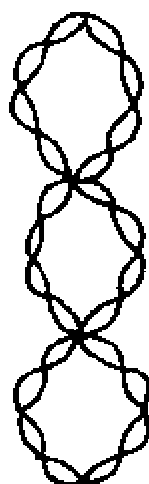
RNA和DNA分子的部分一级结构

A:腺嘌呤;C:胞嘧啶;G:鸟嘌呤;T:胸腺嘧啶;U:尿嘧啶

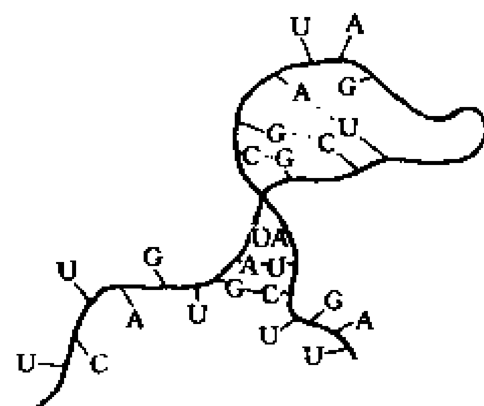
DNA的二级(双螺旋)结构和三级结构及RNA的二级结构见下图。RNA的三级结构近年来也有研究。



DNA的双螺旋结构



多瘤病毒DNA的三级结构模式图



RNA的二级结构示意图

核酸是生物体中不可缺少的物质，它在遗传变异、生长发育和蛋白质合成中起着重要作用，它能使生命模式代代相传，因此人们称核酸是生命的"蓝图"。



(46) 肽 peptide

一分子 α－氨基酸的氨基和另一分子 α－氨基酸的羧基间脱水生成的酰胺化合物称为肽。由二个、三个或多个 α－氨基酸形成的肽分别称为二肽、三肽或多肽。以三肽为例，其结构和名称如下：

$$\boxed{H_2N-}CH(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH(CH_2Ph)\boxed{-COOH}$$

N－端　　　　　　　　　　　　　　　　　　C－端

丙氨酰－甘氨酰－苯丙氨酸(简称：丙·甘·苯丙)

开链的肽总有两个末端，含游离氨基的一端称 N－端，写在左边；含游离羧基的一端称 C－端，写在右边(如上所示)。

肽与蛋白质间没有十分严格的界限，一般把相对分子质量小于 10 000 的称为肽，大于 10 000 的称为蛋白质。

(47) 肽键 peptide linkage

肽分子中的酰胺键($-\underset{\|}{\underset{O}{C}}-NH-$)称为肽键。例如：

$$H_2N-\overset{R'}{CH}\boxed{-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-}\overset{R''}{CH}\boxed{-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-}\cdots\overset{R}{CH}-COOH$$

肽键

(48) 蛋白质 protein

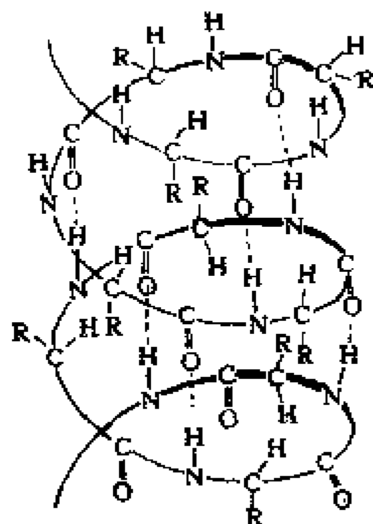
由 20 种左右 α－氨基酸按一定的顺序、以肽键连接起来的生物大分子称为蛋白质。其相对分子质量一般在 10 000 以上，有的高达数千万。蛋白质在生物体内占有特殊的位置。蛋白质和核酸是构成原生质的主要成分。原生质是生命现象的物质基础。蛋白质的种类繁多。根据形状分为纤维蛋白质和球蛋白；根据化学组成分为单纯蛋白质和结合蛋白质；根据它们的功能分为活性蛋白质和非活性蛋白质。

(49) 蛋白质的一级结构 primary structure of protein

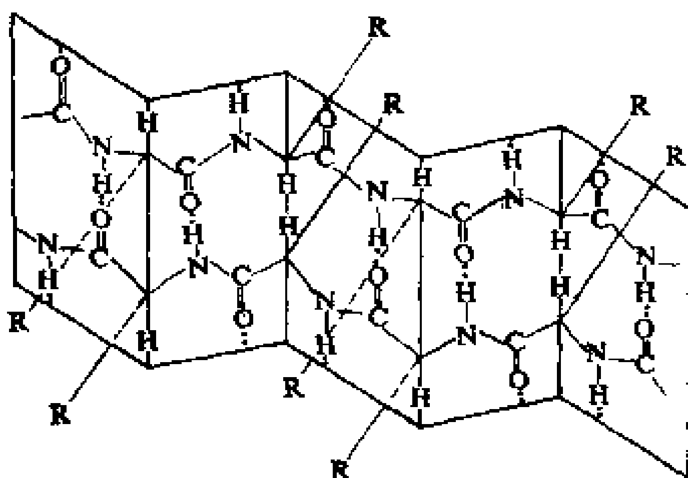
是指蛋白质多肽链中氨基酸的组成和排列顺序。组成蛋白质的氨基酸之间以共价键相连接。因此一级结构也称共价结构。各种蛋白质的生理活性首先是由一级结构决定的。

(50) 蛋白质的二级结构 secondary structure of protein

是指多肽链在空间的优势构象和所呈现的形状。一条肽链中的 $\rangle$C=O 和另一条肽链中的 $\rangle$N—H 之间可以形成氢键，依靠氢键缔合后的空间排布即称为蛋白质的二级结构。其中最常见的是 α－螺旋型和 β－折叠型两类。如下图所示：



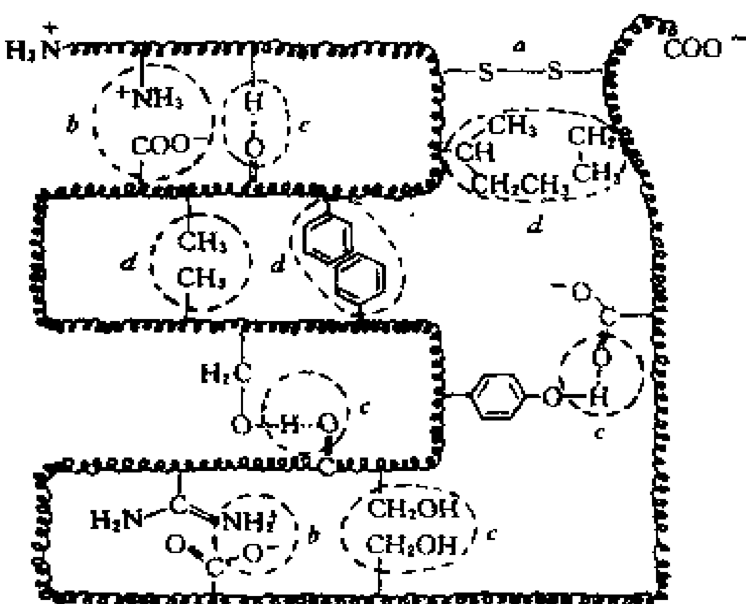
蛋白质的二级结构(α－螺旋型)



肽链的反平行 β－折叠结构

(51) 蛋白质的三级结构 tertiary structure of protein

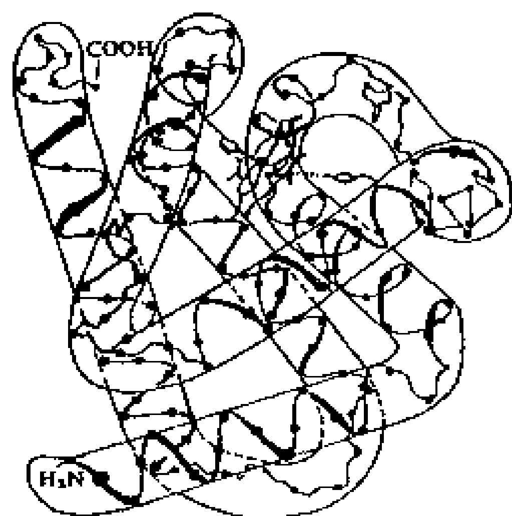
在二级结构的基础上，进一步卷曲、折叠和盘旋成特定的空间构象的紧凑结构称为三级结构。形成三级结构的原因是由于氨基酸侧链之间的相互作用，主要包括二硫链(共价键)、正负离子间的静电引力(离子键、盐键)、氢键、疏水基团间的亲和力(疏水键)(见右侧示意图)。肌红蛋白是由 153 个氨基酸残基和一个血红素辅基构成，整个分子有 77% 呈 α－螺旋型构象。在拐角处



蛋白质三级结构中的相互作用力

a. 二硫键；b. 盐键；c. 氢键；d. 疏水键

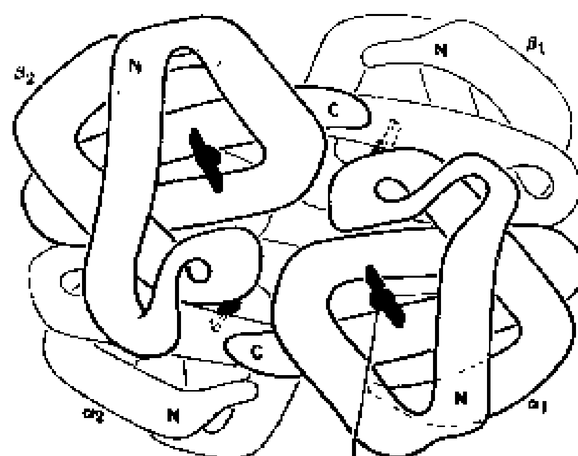
α－螺旋体受到破坏而出现松散肽链。肌红蛋白的三级结构如下图：



肌红蛋白的三级结构

(52) 蛋白质的四级结构 tetra－structure of protein

蛋白质分子作为一个整体含有多条肽链。由多条肽链(三级结构)聚合形成特定构象的分子称为蛋白质的四级结构。其中每一条肽链称为一个亚基，亚基间的聚合主要是靠静电力，还必须在空间结构上满足镶嵌互补。血红蛋白的四级结构是由两种不同的四个亚基构成的，每一个亚基都有一个三级结构的肽链和一个血红素组成，以四面体的方式排列起来。如下图所示：



血红蛋白的四级结构示意图

图中 $\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2$ 分别代表血红蛋白分子中四条肽链，α 链是由 141 个氨基酸组成，β 链由 146 个氨基酸组成，各自都有一定的排列顺序。

(53) 活性蛋白质 reactive protein

在生命运动过程中，具有生理活性的蛋白质统称活性蛋白质。按其生理

作用的不同可分为：①酶——起催化作用；②激素——起调节作用；③抗体——起免疫作用；④输送蛋白——起输送作用；⑤收缩蛋白——主管肌体的运动等等。

(54) 非活性蛋白质 non-reactive protein

对生物体起保护和支撑作用的蛋白质称为非活性蛋白质。如角蛋白、胶原蛋白等。

(55) 单纯蛋白质 simple protein

仅由 α-氨基酸组成的蛋白质称为单纯蛋白质。如球蛋白、谷蛋白、白蛋白等。

(56) 结合蛋白质 combined protein

由单纯蛋白质与非蛋白质部分结合而成的蛋白质称为结合蛋白质。非蛋白质部分称为辅基。按辅基种类不同可分为：①色蛋白——辅基为有色化合物的蛋白质，如血红蛋白、叶绿蛋白等；②脂蛋白——辅基为脂类的蛋白质，如血清、α-和 β-脂蛋白等；③糖蛋白——辅基为糖类的蛋白质，如唾液中的粘蛋白、细胞膜中的糖蛋白等；④核蛋白——辅基为核酸的蛋白质，存在于一切细胞中；⑤磷蛋白——辅基为磷酸的蛋白质，如卵黄蛋白等；⑥血红蛋白——辅基为血红素的蛋白质；⑦金属蛋白——辅基为金属离子的蛋白质等。

(57) 球蛋白质 globular protein

蛋白质分子链折叠、卷曲成球形或椭圆形。链上的亲水基团多数分布于表面上，因而此类蛋白质较易溶于水。酪蛋白、蛋清蛋白、酶以及许多激素都属于此类。

(58) 纤维蛋白质 celloprotein

蛋白质分子链呈细长形、排列成纤维状，由于链间作用力较大，经常是几条 α-螺旋相互扭合成绳索状。不溶于水。纤维蛋白质是动物组织的主要结构材料。毛发、指甲等中的角蛋白、腱中的胶原蛋白，肌肉中的肌球蛋白以及丝中的丝心蛋白等都属此类。

(59) 酶 enzyme

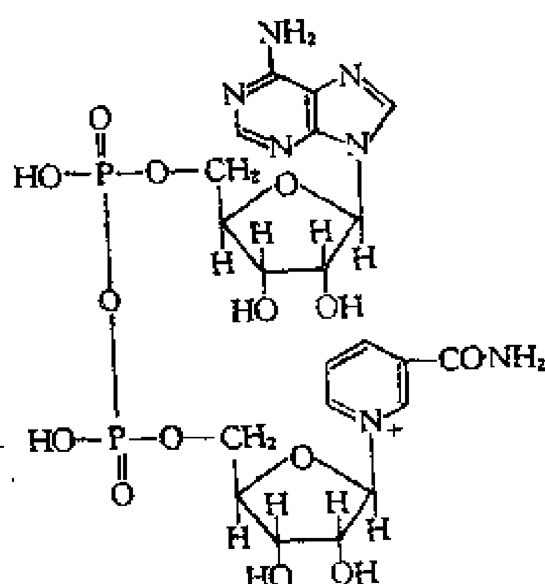
酶是一类由细胞产生的，对特定的生物化学反应有催化作用的蛋白质。酶催化反应在常温、常压下迅速进行，并且具有高度的区域选择性和立体选择性。例如，胰蛋白酶只能水解由碱性氨基酸——赖氨酸和精氨酸的羧基形成的肽键。酶在复杂的生物合成中所起的催化作用是任何化学工业中化学催化剂的催化无法比拟的。

酶的种类很多。根据结构可分为：单纯蛋白酶——不含非蛋白物质，如脲酶、淀粉酶等；结合蛋白酶——含有蛋白质和非蛋白物质，如氧化酶等。根据

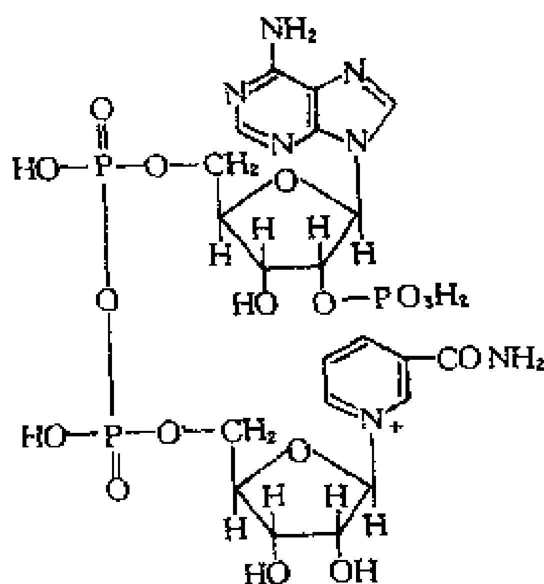
催化性能可分为六类：①氧化还原酶——促进氧化还原反应，如细胞色素氧化酶；②转移酶——催化底物中的某一基团转移到另一个底物上去，如转氨酶；③水解酶——催化水解反应，如淀粉酶、胃蛋白酶等；④裂解酶——促进一种化合物分子分裂为两个化合物或由两个化合物合成一种化合物，如碳酸酐酶等；⑤异构酶——促进异构化反应，如 6－磷酸葡萄糖异构酶等；⑥合成酶——促进两分子结合起来，如谷氨酰胺合成酶等。

(60) 辅酶 coenzyme

结合蛋白酶中的非蛋白质部分称为辅酶。蛋白质部分称为酶蛋白。辅酶是酶起作用不可缺少的部分，若除去辅酶，酶就会失去活性。辅酶对热是稳定的。在大多数情况下，辅酶与酶蛋白的结合是松散的。当辅酶与酶蛋白结合较牢固而不易分开时，这种辅酶则称为辅基。辅酶在催化反应中起着传递电子、氢原子及某些基团的作用。辅酶的种类很多，其中大多数具有核苷酸结构。例如，烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD^+，也叫辅酶Ⅰ)、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸($NADP^+$，也叫辅酶Ⅱ)。它们的结构如下：

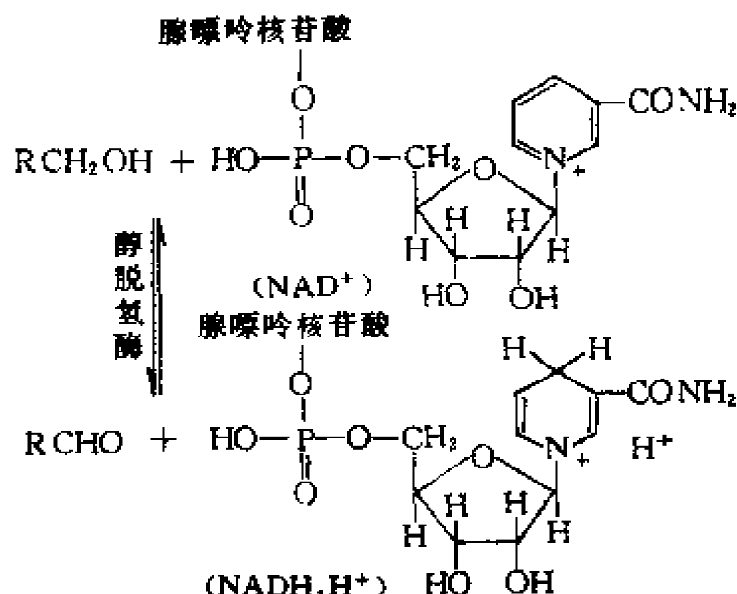


NAD^+(烟酰胺腺嘌呤二核苷酸)



$NADP^+$(烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸)

它们都是脱氢酶的辅酶。例如，在脱氢酶的催化下，醇(RCH_2OH)脱去两个氢原子转化为醛(RCHO)。脱去的两个氢原子是由烟酰胺部分来传递的。这个脱氢反应可用下列反应式表示：



(61) 蛋白质的变性 denaturation

蛋白质受物理或化学因素的影响，其二、三级结构的结合力被破坏，肽键松散，从而导致蛋白质在理化和生物性质上的改变，这种现象称为蛋白质的变性。引起蛋白质变性的物理因素是：加热、高压、强烈振荡、紫外或X光照射等；化学因素是：强酸、强碱、盐、重金属离子或乙醇、丙酮等对水有较大亲和力的有机溶剂。三级结构的破坏还可能重新恢复原来的结构和性质，这种变化是可逆的。而二级结构遭到破坏，引起的变化是不可逆的。变性蛋白质溶解度降低、粘度增大、易被酶水解、生物活性丧失等。例如，蛋白受热凝固即是卵清蛋白的不可逆变性。

(62) 等电点 isoelectric point

以偶极离子形式存在的化合物如氨基酸、蛋白质等，它们分子中既有酸性基团(—COOH)也有碱性基团($—NH_2$)，但由于COOH离解出质子的能力与NH_2结合质子的能力并不相等，或者说COO^-接受质子的能力和$^+NH_3$离解出质子的能力不相等，因而在纯水溶液中，氨基酸的正离子、负离子和偶极离子三种形式离子的存在量是不相等的，如果调节氨基酸水溶液的pH值，使氨基酸的酸式离解和碱式离解相等，此时氨基酸主要以偶极离子存在。氨基酸溶液在电场中表现电中性状态，这时溶液的pH值就称为此氨基酸的等电点(以pI表示)。等电点时，偶极离子浓度最大、在水中溶解度最小，溶液不导电。pI对一定的分子是一个常数。不同的分子由于分子结构、两性基团数目、周围基团影响等，具有不同的pI值。

(63) 维生素 vitamin

旧称维他命。是生物生长和代谢不可缺少的微量有机物。人体缺少维生

素时，出现维生素缺乏症(即不能正常生长或发生特异性病症)。人体内不能合成维生素而植物体内能合成，因而人体所需维生素主要是从食物中摄取。已知重要的维生素有20余种，分为两大类：①脂溶性维生素有维生素A，D，E，K等；②水溶性维生素有维生素C和B族——B_1、B_2，B_6，B_{12}，以及烟酸、叶酸、泛酸、生物素、胆碱等。例如，维生素A(又称抗干眼醇)存在于多种植物——胡萝卜、青菜、玉米等中，缺乏维生素A会引起干眼病、夜盲症等。维生素B_2(又名核黄素或维生素G)存在于大米、大豆、绿叶蔬菜、肉、肝、蛋、乳等食品中，缺乏维生素B_2会引起口腔炎、脂溢性皮炎、结膜炎等病症。维生素C(又名抗坏血酸)存在于新鲜蔬菜和某些水果中，缺乏维生素C会引起坏血病、贫血、过敏性皮炎、恶性肿瘤、高血脂症等。维生素D广泛存在于动物体中，鳘鱼和比目鱼肝脏中含量最多，牛乳、蛋黄等中也含有，缺乏维生素D儿童易患佝偻病，成年人易患骨软化病。

(64) 抗生素 antibiotic

又名抗菌素。是各种生物体在生命过程中产生的。现也可通过化学合成或半合成得到。具有抑制它种微生物的生长及活动、甚至杀灭它种微生物的能力，某些抗肿瘤、抗原虫、抗病毒的物质也包括在抗菌素范畴内。目前已知的抗菌素有千余种，其中肯定临床效果、并已大量生产和广泛应用的有近百种。

按生物来源可分为三类：①来自高等植物的，如黄连素等；②由动物体获得的，如溶菌酶等；③由各种微生物，特别是土壤微生物产生的，这是最重要的来源。例如，由真菌产生的青霉素、灰黄霉素等；由细菌产生的多粘菌素等；由放线菌产生的链霉素、四环素等。

按其功能(或作用对象)可分为五类：①抑制革兰氏阳性和阴性细菌的，如青霉素；②抑制结核杆菌的，如链霉素；③抑制原虫的，如烟曲霉素；④抑制病毒的，如干扰素；⑤抑制肿瘤细胞的，如丝裂霉素等等。

按化学结构可分为：青霉素类、链霉素类、氯霉素类、四环素类、大环内酯类、多烯类及多肽类等。

抗菌素对人类各种疾病和严重的传染病的防治上起着十分重要的作用。同时也可防治禽畜的疾病、促进幼禽畜的生长等。在农业上可防治植物病毒及刺激植物生长。还可用于肉、鱼、蔬菜以及水果的保鲜等等。

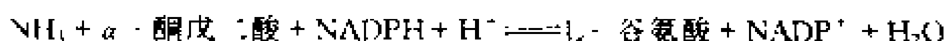
(65) 天然产物 natural product

从自然界存在的生物体内分离、提取得到的有机化合物称为天然产物。它们是在动、植物体内，通过生化作用和光合作用形成的。例如，淀粉来自植物的种子、茎和根块；肉类、乳品、蛋及谷物、豆类是蛋白质的基本来源；许多药

物如麻黄碱、薄荷脑、蛇胆等等是由相应生物体提取出来的；蓝色染料靛蓝、红色染料茜素等分别从天然靛叶和茜草中提出；天然香料麝香、茉莉、玫瑰等等也是来自相应的动、植物体

(66) 生物合成 biosynthesis

比较简单的小分子化合物，在生物体内形成复杂有机化合物的过程称为生物合成。生物合成要经过很多步反应，每步反应都是典型的化学反应，然而与一般实验室合成不同，生物合成的每一个反应都需要特殊的酶催化。例如，谷氨酸的合成主要途径是：L－谷氨酸脱氢酶催化的 α－酮戊二酸氨基化。该酶在动物体内需要 NAD^+ 或 $NADP^+$ 作辅酶，在植物体内只能利用 $NADP^+$ 为辅酶，其反应如下：



$$NH_4^+ + \alpha\text{－酮戊二酸} + NADPH + H^+ \rightleftharpoons L\text{－谷氨酸} + NADP^+ + H_2O$$

又如，动物体内多余的碳水化合物主要以脂肪形式贮存起来，由碳水化合物变为脂肪（即甘油三羧酸酯）的过程就是生物合成过程，使用的酶是乙酰辅酶A。它先与二氧化碳作用生成乙酰辅酶A羧化酶，然后经过酯交换、脱羧、还原、脱水、氢化等七步反应，得到一个直链的饱和酸——正丁酰－S－ACP(ACP是一种带有和辅酶A非常相似的辅基的小蛋白质)。再以此化合物为起点，重复脱羧、还原、脱水、氢化等步骤的循环七次，可得到十六碳酸，再经过其它步骤引入双键，最后变成甘油酯。长碳链的酸均为偶数是由于合成过程每次只增加两个碳原子。

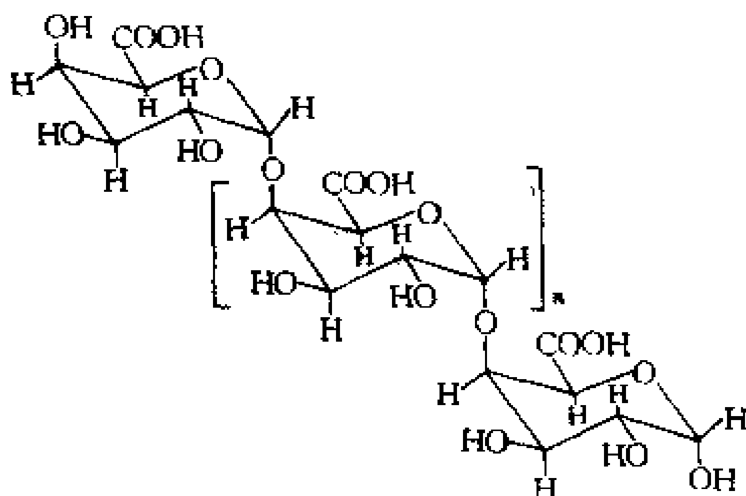
(67) 仿生合成 biomimetic synthesis

仿效生物体的反应，利用其反应原理进行有机合成称为仿生合成。仿生合成一般是利用酶反应的特点进行合成的，即在温和条件（常温、常压、近于中性）下，进行高特异性和高选择性的反应。环糊精、冠醚及空穴配体等是模拟酶研究的新成果。它们空腔的大小及底物分子的几何形状等因素的影响，表现出与酶催化反应非常相似的行为，可以模拟酶的某些功能。其中环糊精可作为多种酶（水解酶、裂解酶、合成酶及氧化还原酶等）的模拟。例如，环糊精是维生素K、E及辅酶Q合成的最近似的模型物。用 β－环糊精在氧和碱性条件下，以2－甲基－1，4－萘二酚及烯丙基溴为原料，进行维生素K类、辅酶Q的合成获得成功，产率与不用 β－环糊精时提高约2～4倍。仿生合成还可减少合成步骤（如省去官能团保护，几个合成步骤一次完成等），加快反应，使某些困难的反应得以实现。

(68) 果胶 jellose

果胶广泛存在于高级植物细胞壁和细胞间的空间，对植物组织起软化和

粘胶作用，软组织含果胶量较多，如柑皮约含30%～35%；甜菜粕约25%；苹果粕约15%～20%等。果胶的主要组成部分为多聚D－半乳糖醛酸，各醛酸单元间是通过α－1,4－苷键相连接的，其结构式如下：



果胶组成中还有中性多糖——主要是多聚D－半乳糖、多聚L－阿拉伯糖和L－鼠李糖，以及少量D－木糖、L－岩藻糖、2－O－甲基－D－木糖、2－O－甲基－L－岩藻糖。中性多糖与酸性多糖在果胶中，有的通过共价键结合，有的则以混合物存在。不同植物，果胶组成也有差异。例如，紫花苜蓿的果胶中的D－半乳糖醛酸链中含有L－鼠李糖单元，它是通过α－1,2－苷键与半乳糖酸单元相连接。

天然植物中的果胶是以甲酯或以盐（Na，Ca，K等）形式存在。抽提果胶可用酸法、碱法或盐法。工业上通常用稀酸（多用稀盐酸）水解。果胶分为高甲氧基果胶（HM，甲氧基占7%以上）和低甲氧基果胶（LM，甲氧基占7%以下），前者用作果酱、冷冻食品及面食等的稳定剂，后者是低度牛奶、果冻型甜点心的稳定剂。在医药上可用作治疗腹泻、重金属中毒以及止血剂、代血浆等。

(69) 病毒 virus

病毒是一种非细胞形态的生物。主要由蛋白质与核酸组成，有的大型病毒还含有脂类及糖类物质。病毒比细菌小。当病毒侵入人体血液中，就会引起疾病。被病毒感染的细胞还可以增殖形成新的病毒。流行性感冒是流感病毒引起的，脊髓灰质炎病毒会导致小儿麻痹症，多瘤病毒、腺病毒对一些动物能引起侵染细胞的转化而成为瘤。

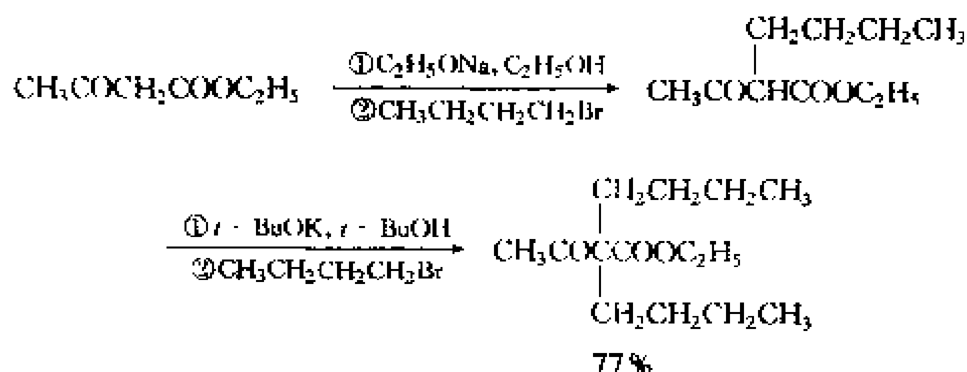
第二篇

重要有机反应

(1) 乙酰乙酸(乙)酯合成 acetoacetic ester synthesis

在醇钠等强碱存在下，乙酰乙酸乙酯活泼亚甲基上的氢原子与含有活泼卤原子的化合物发生取代，形成取代的 β－酮酸酯，然后经酮式或酸式分解，分别生成酮或酸的反应，称为乙酰乙酸乙酯合成[1]。

乙酰乙酸乙酯在强碱的存在下，首先生成碳负离子，它再与卤代烃发生亲核取代(S_N)反应，生成一取代的 β－酮酸酯。继续上述反应，可生成二取代产物。由于一烷基取代乙酰乙酸乙酯亚甲基上剩余的一个氢原子的酸性较弱，故进行二取代时往往需要更强的碱。例如：

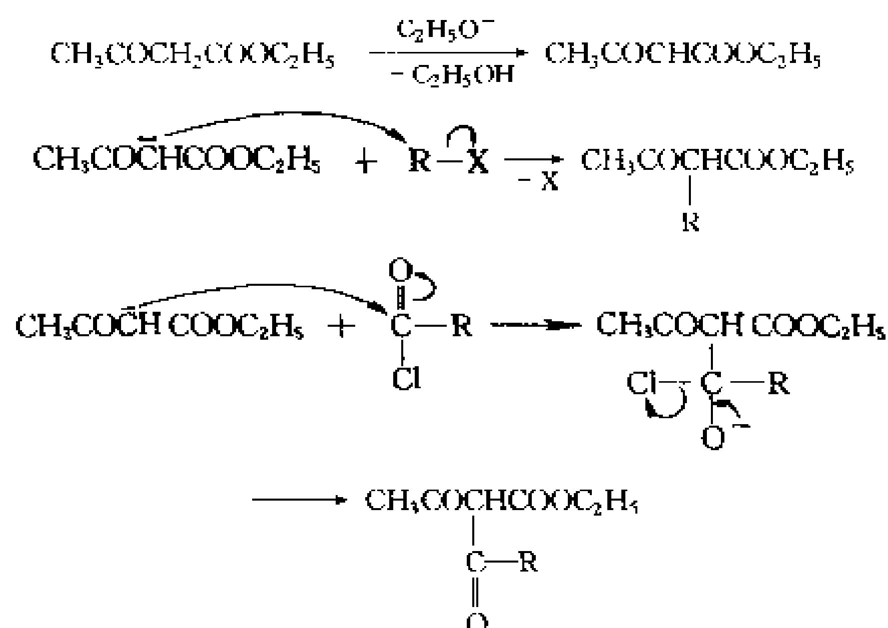


一取代和二取代乙酰乙酸乙酯与乙酰乙酸乙酯相似，亦可进行酮式分解

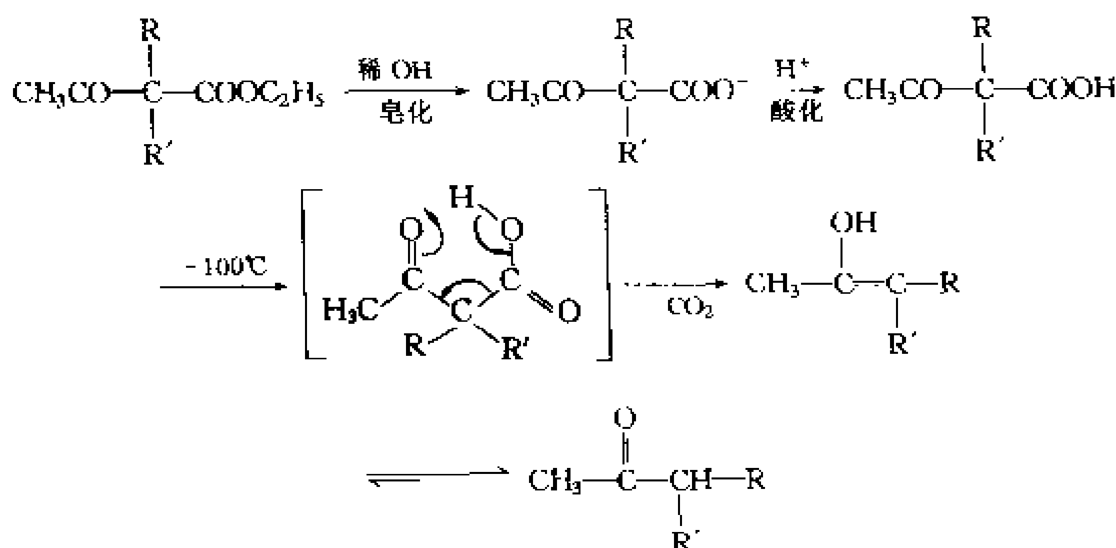
(稀碱)或酸式分解(浓碱),因此可用来合成一取代和二取代丙酮或一取代和二取代乙酸。

由乙酰乙酸乙酯合成取代丙酮和取代乙酸的反应机理可表示如下：

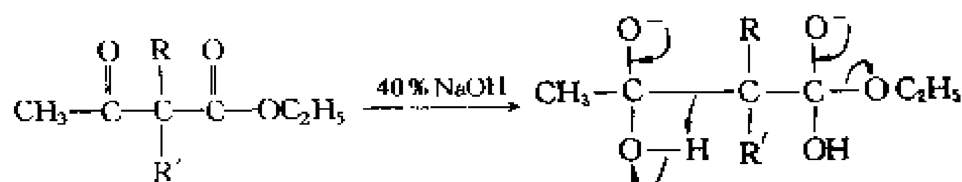
取代反应的机理：

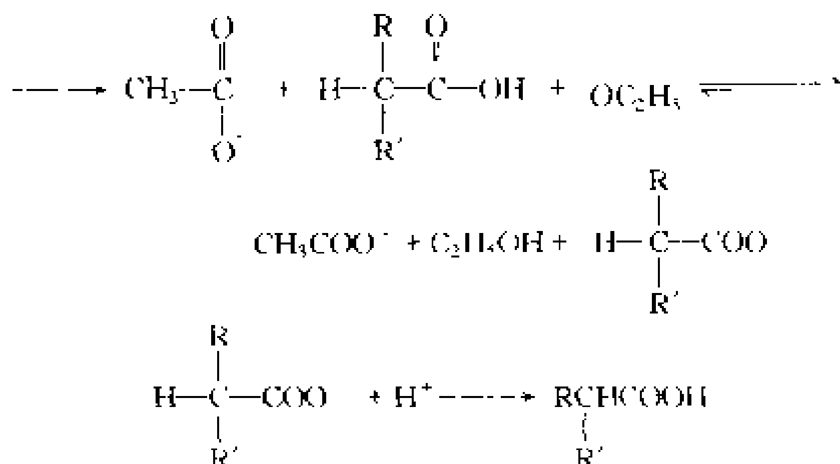


酮式分解的机理：

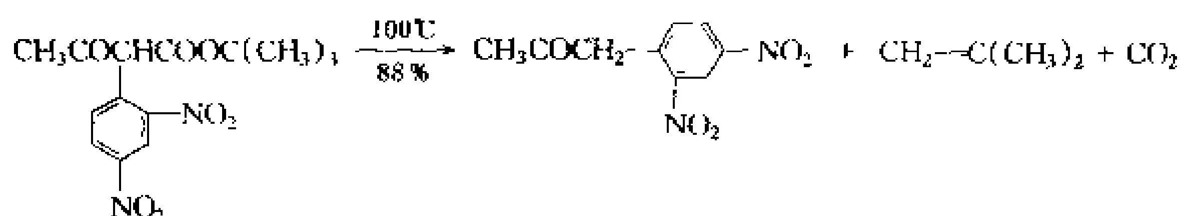


酸式分解的机理：

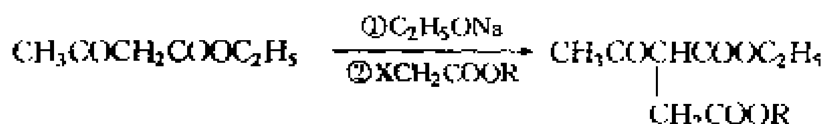




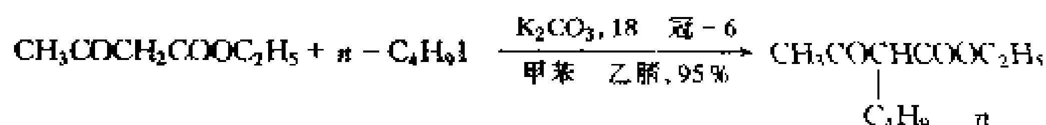
采用取代乙酰乙酸乙酯进行酸式分解合成取代乙酸时，往往伴随发生酮式分解，使产率降低，所以合成取代乙酸时，常采用丙二酸酯合成(见丙二酸酯合成词条)。在有机合成中，使用较多的是采用取代乙酰乙酸乙酯进行酮式分解合成取代丙酮。有时，为操作方便，可直接使用酸(或碱)催化进行酮式分解，其缺点是可能伴有副反应。为尽量减少副产物的生成，可使用 β－酮酸叔丁酯代替乙酰乙酸乙酯进行反应，它只需加热到～130℃(甚至更低)即可发生酮式分解[2]。例如：



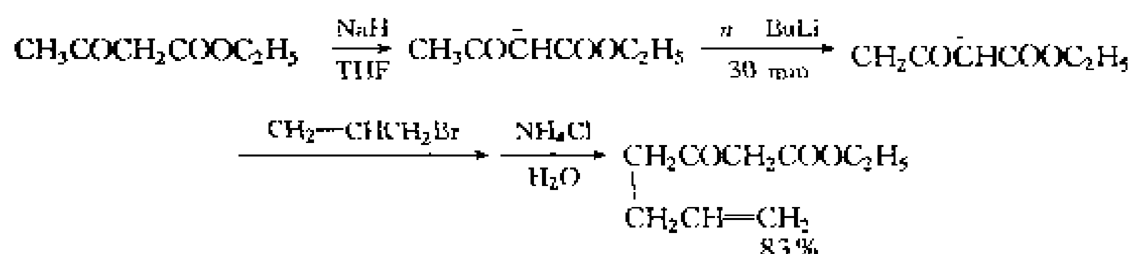
在合成反应中，被引入的基团有：①烷基，用卤代烷引入。一般是伯卤代烷产率较高，用仲卤代烷时烯烃副产物较多，而叔卤代烷则主要得到消除产物烯烃。反应速率是 1°＞2°。当引入两个不同的烃基时，一般是先引入相对分子质量大的基团[3]。乙烯型卤代物与芳卤化合物一般不能使用。②酮基，用卤代酮引入。③羧酸酯基，用卤代羧酸酯引入。例如：



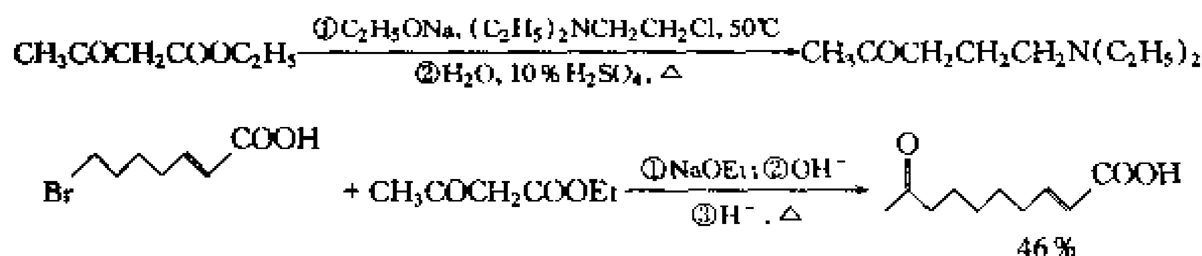
在相转移催化剂存在时，乙酰乙酸乙酯的取代反应也可使用较弱的碱来完成[4]。例如：



当用二异丙基胺化锂(LDA)或正丁基锂($n-BuLi$)等更强的碱处理乙酰乙酸乙酯时，可能形成双负离子。它与卤代烃反应时，可选择性地在端位甲基上发生烷基化反应[5]。例如：



乙酰乙酸乙酯合成广泛用于有机合成中，常用于合成甲基酮、二元酮、酮酸及环状化合物等。例如：



[1] Mundy B P, et al. Name Reactions & Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988. 2

[2] 黄宪等. 有机合成化学. 北京：化学工业出版社，1983. 424~425

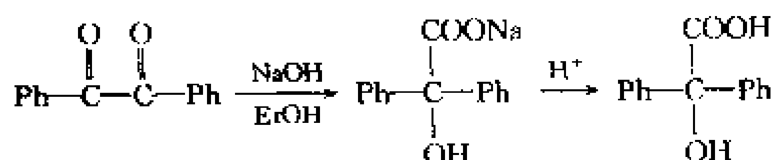
[3] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. Singapore: Longman Scientific & Technical, 1967. 289~291

[4] Thompson D L, et al. J Chem Educ, 1985, 62(10): 907~909

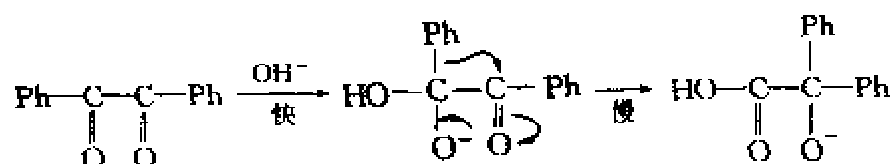
[5] Huckin S N, et al. J Am Chem Soc, 1974, 96: 1082~1087

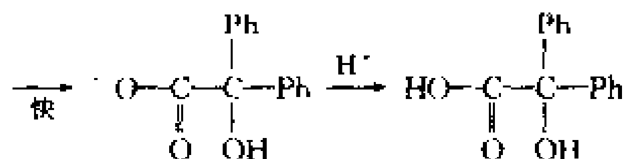
(2) 二苯基乙醇酸重排 benzilic acid rearrangement

在强碱催化下，二苯基乙二酮重排成为二苯基乙醇酸的反应，称为二苯基乙醇酸重排[1~3]。

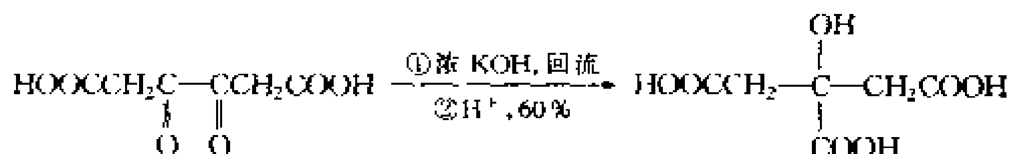


反应为1,2-亲核重排，其反应机理可表示如下[4]：



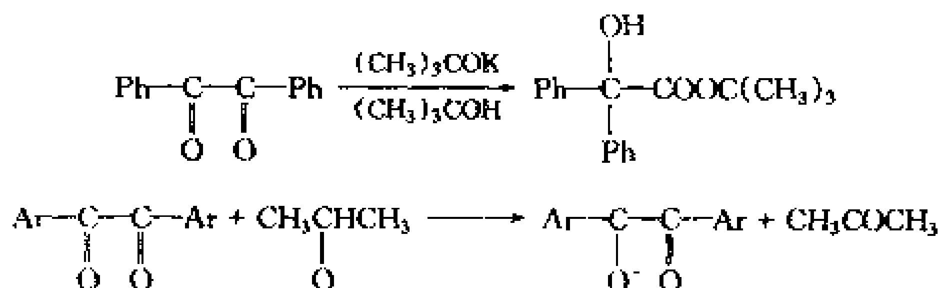


具有供电基的芳环有利于重排，而具有吸电基时则不利。本重排反应是不可逆的。它主要适用于 α－二芳酮，某些脂肪族、脂环族、杂环族的 α－二酮以及 α－酮醛等亦可进行此重排[5]。例如：

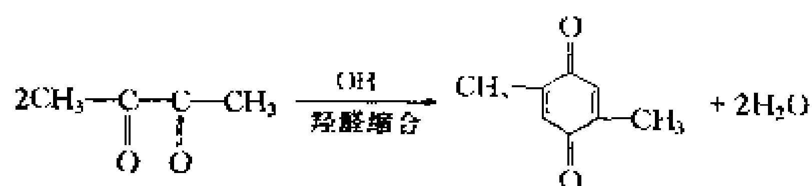




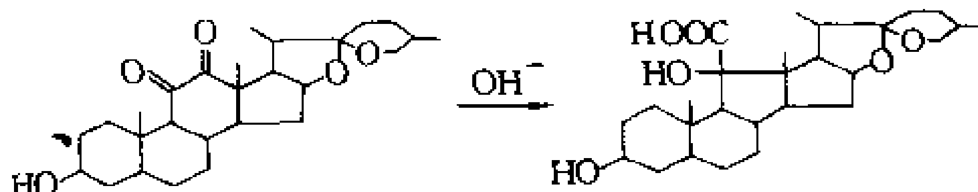
该重排一般在强碱(如 NaOH, KOH)催化下进行。若以不含 α－氢原子的烷氧基负离子(如 MeO^-，$t-BuO^-$)代替 OH^-，则直接生成酯[6]。若用含有 α－氢原子的烷氧基负离子(如 EtO^-，Me_2CHO^-)则得到 α－二芳酮的还原产物羟基酮，而不能进行重排反应。芳氧负离子虽不含 α－氢原子，但因其碱性较弱，不能催化此重排。例如：



该重排是制备二芳基乙醇酸的常用方法。含有 α－氢原子的脂肪族 α－二酮，由于在碱性条件下易发生分子间的羟醛缩合反应，得不到重排产物。例如：



由于脂环族 α－二酮重排得到缩环产物，已被用于甾族化合物的合成。例如：



[1] 杜汝励. 分子重排反应. 北京:人民教育出版社,1981.23～27

[2] Selman S, et al. Quart Rev, 1960, 14:221～235

[3] 金寄春. 重排反应. 北京:高等教育出版社,1990.90～96

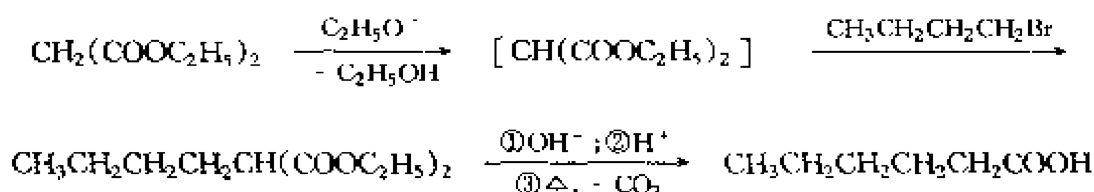
[4] Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980.346

[5] Bansal R K. Organic Reaction Mechanism. 2rd ed. New Delhi: Tata McGraw－Hill Publishing Company Limited, 1986.293～295

[6] Doering W von E, et al. J Am Chem Soc, 1956, 78:5938～5942

(3) 丙二酸酯合成 malonic ester synthesis

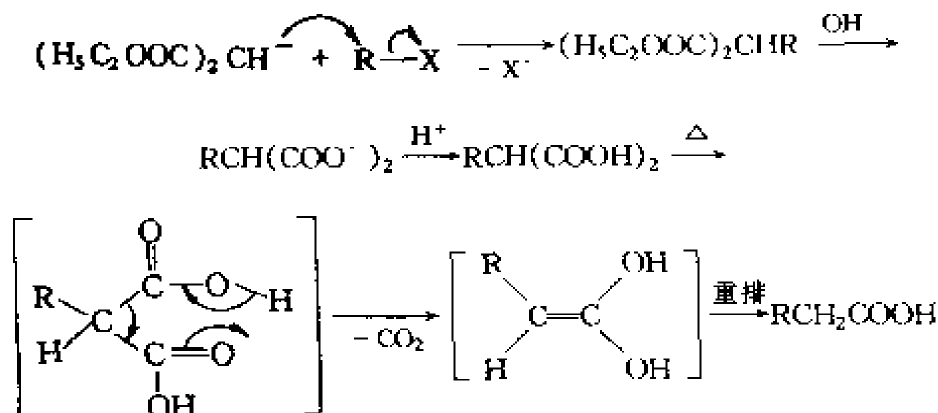
丙二酸酯活泼亚甲基上的氢原子与强碱反应,生成丙二酸酯的负离子,它与含有活泼卤原子的化合物反应,生成 α－取代或 α,α－二取代的丙二酸酯,后者经水解及脱羧生成一或二取代乙酸的反应,称为丙二酸酯合成[1]。例如:



在进行上述反应时,由丙二酸酯生成的负离子 $\overline{C}H(COOC_2H_5)_2$ 作为亲核试剂进攻含有活泼卤原子的化合物,发生亲核取代反应。而 α－取代的丙二酸酯的分解过程,一般包括皂化、酸化及加热脱羧,其反应机理可表示如下:

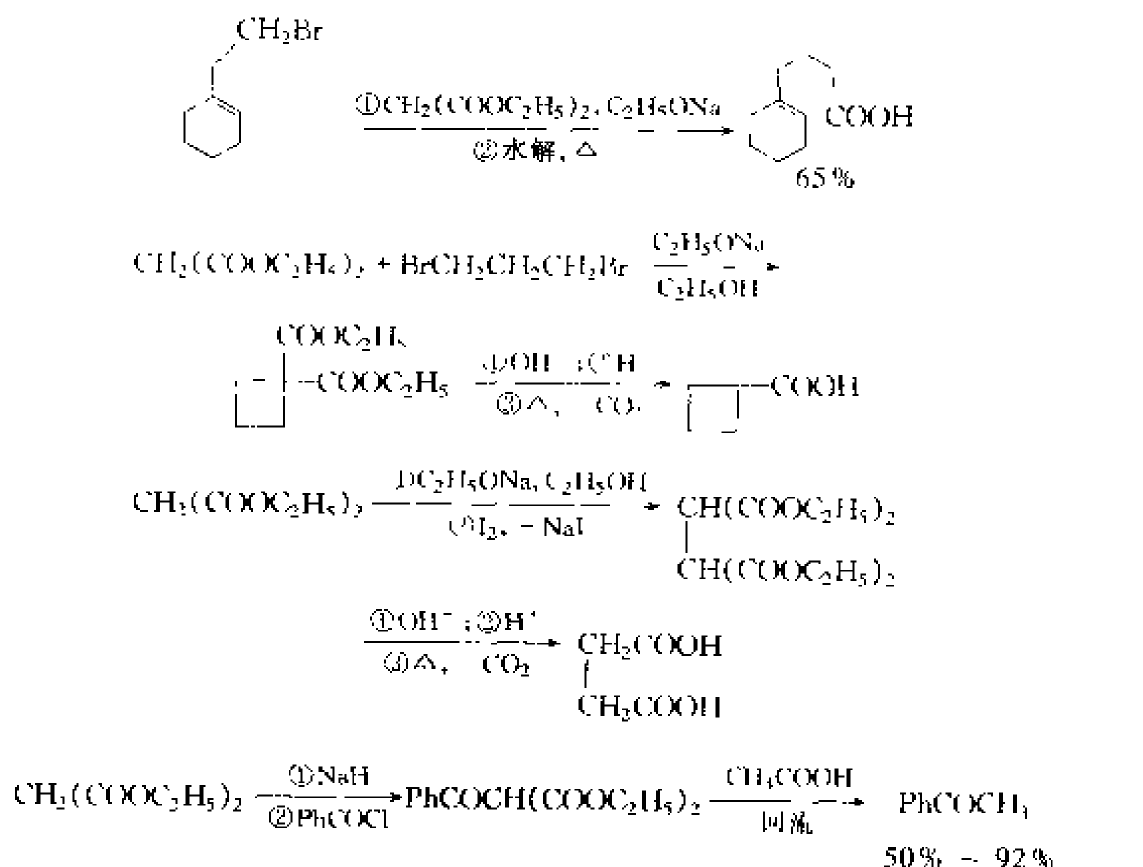
$$(H_5C_2OOC)_2CH^- + R{-}X \xrightarrow{-X^-} (H_5C_2OOC)_2CHR \xrightarrow{OH^-}$$

$$RCH(COO^-)_2 \xrightarrow{H^+} RCH(COOH)_2 \xrightarrow{\triangle}$$



丙二酸酯在强碱存在下,可与多种含有活泼卤原子的化合物(如卤代烃及其衍生物、α,ω－二卤化物、碘和酰卤等)发生取代反应,生成取代的丙二酸

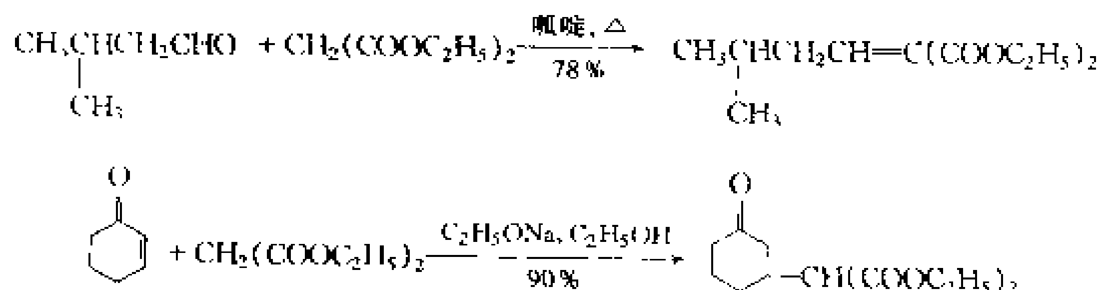
酯、环状化合物、多元羧酸及羰基酸等[2]。例如：



在相转移催化剂存在下，可用弱碱代替强碱制备取代丙二酸酯[3]。例如：



丙二酸酯合成操作简便，收率较高，广泛用于一取代乙酸、二取代乙酸及羰基酸等的合成。另外，丙二酸酯也可进行缩合反应或 Micheal 加成反应。例如：



[1] Mundy B P, et al. Name Reactions & Reagents in Organic Synthesis. New York: A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1988. 134

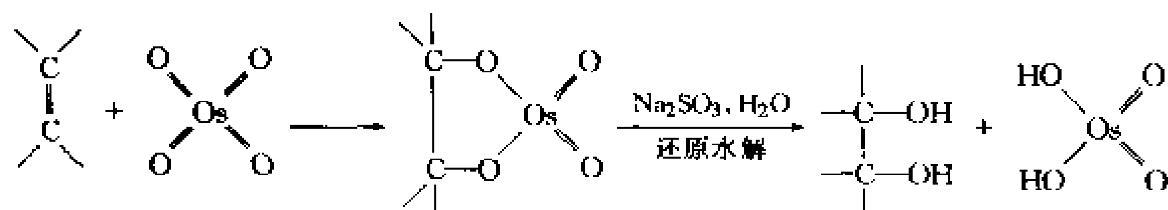
[2] 陈可权编著. 重要有机化学反应. 第 2 版. 上海：上海科学技术出版社，

1983,84～91

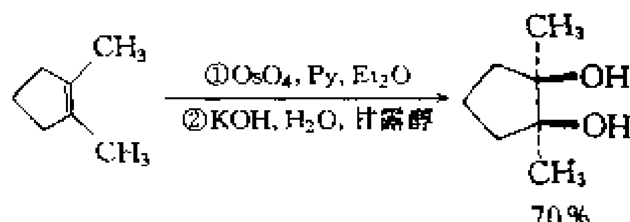
[3] Thompson D L, et al. J Chem Educ,1985,62(10):907～909

(4) 四氧化锇氧化 Osmium tetroxide oxidation

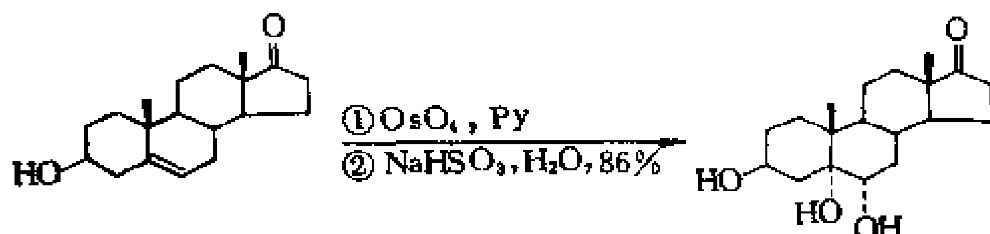
不饱和化合物中的碳碳双键与氧化剂四氧化锇作用后，经还原水解生成邻二醇的反应，称为四氧化锇氧化。反应时，四氧化锇先与碳碳双键加成，生成环状中间产物锇酸酯，后者水解即生成邻二醇类[1,2]。

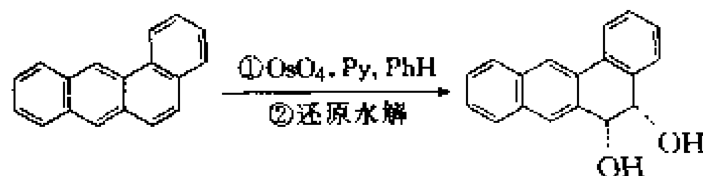


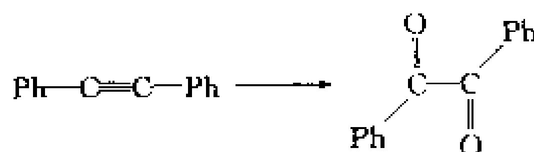
反应被叔胺，特别是被吡啶所加速。最常用的反应介质是乙醚。为防止邻二醇继续被氧化，水解时常加入亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甘露醇或硫化氢等还原性物质。由于形成锇酸酯时碳碳双键的同侧与四氧化锇分子的两个氧原子相连，故本反应为顺式二羟化反应[2,3]。例如：



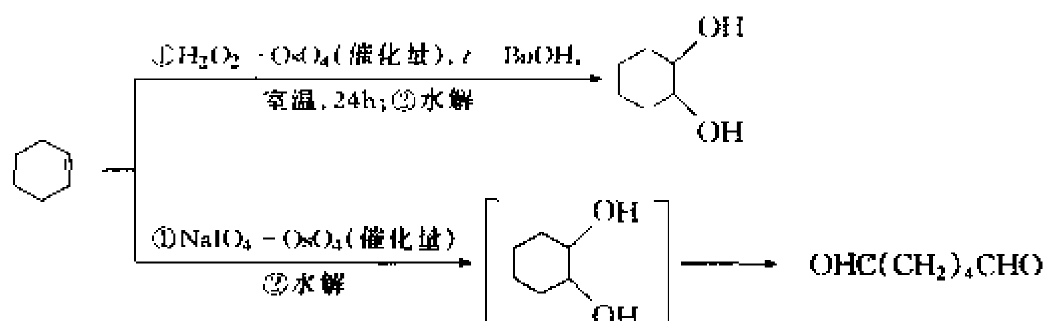
对于刚性分子的底物，试剂选择在其位阻较小的一侧反应；某些活泼芳烃也能发生二羟化；炔烃也可作为底物，但产物不是邻二醇而是 α－二酮。例如：







因四氧化锇价格昂贵，降低反应成本的方法是只加入催化量的四氧化锇，与过氧化氢、氯酸盐或高碘酸钠等氧化剂联用成为二羟化试剂，但高碘酸钠往往会使二羟化产物进一步氧化。例如：



四氧化锇易挥发，有剧毒，尤其有害于眼，使用时应十分小心。

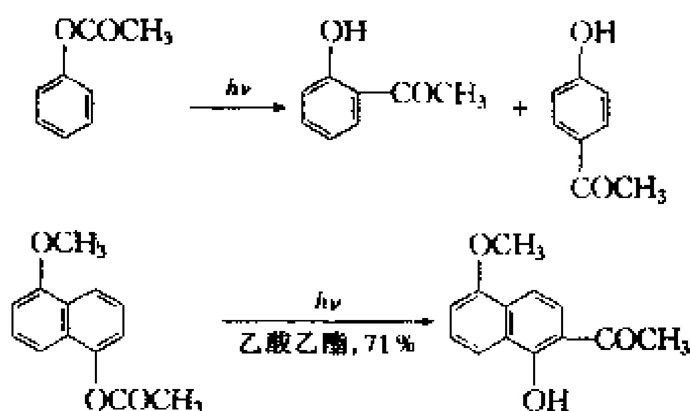
[1] Schröder M. Chem Rev, 1980, 80: 187~213

[2] Cha J K, et al. Tetrahedron Lett, 1983, 24: 3943, 3947

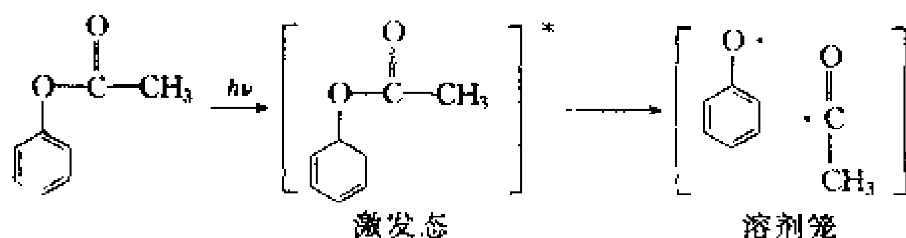
[3] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 571~572

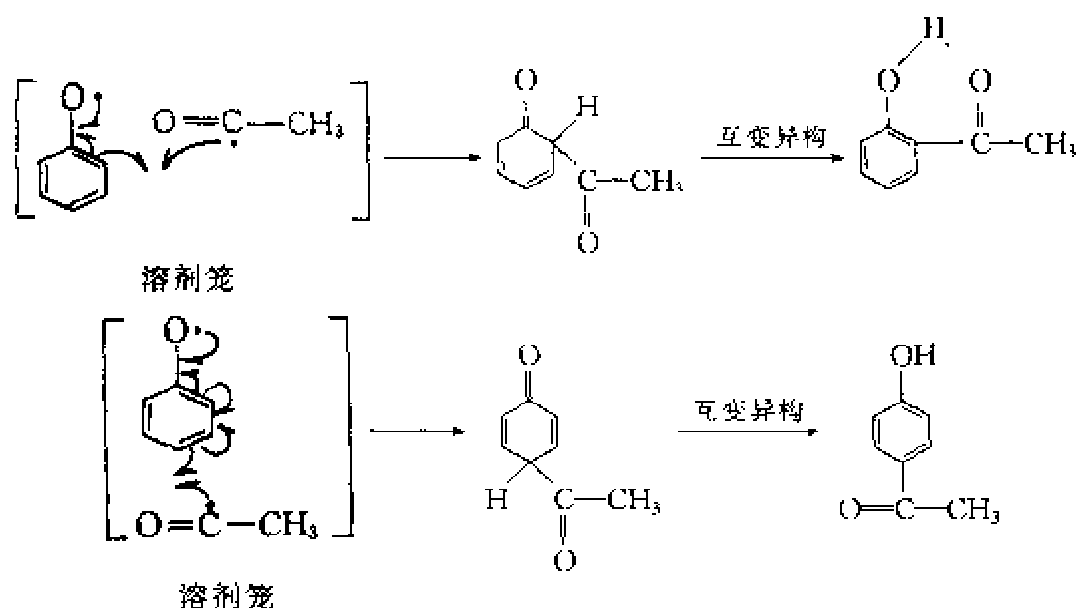
(5) 光 Fries 重排 photo Fries rearrangement

在溶液中，酚酯进行光解，酰基迁移到邻和对位生成邻和对酚酮混合物的反应，称为光 Fries 重排[1~3]。例如：



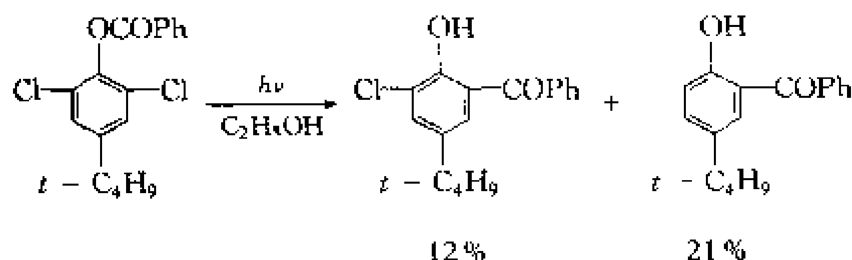
一般认为本反应的机理是经过激发态发生碳氧键断裂形成自由基对，后者在溶剂笼中再次结合生成产物，即分子内的自由基机理[3]。例如[4]：



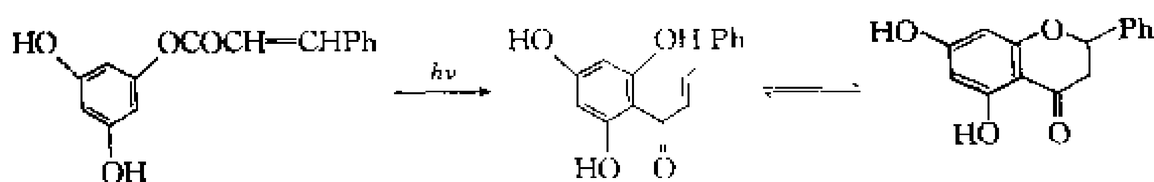


有无溶剂以及溶剂的性质对反应有重要影响，极性溶剂（如叔丁醇）有利于重排反应（自由基对在溶剂笼中结合）；非极性溶剂（如环己烷）有利于生成苯酚（苯氧自由基从溶剂笼中扩散出，并从溶剂中夺取氢原子生成苯酚）；在气相进行反应，因无溶剂笼，主要产物是苯酚。

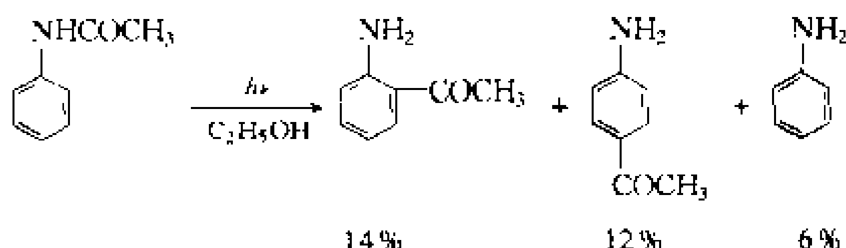
光和热两种 Fries 重排虽然生成相同产物，但两者有不同之处。例如，反应机理不同，光 Fries 重排是分子内的自由基反应，而热 Fries 重排虽不完全清楚，但一般认为是分子间的和/或分子内的亲电重排；在羟基所在的芳环上连有间位定位基时，一般不进行热 Fries 重排，而光 Fries 重排可以完成，只是产率常常很低；光 Fries 重排不发生烷基取代，但发生卤素取代。例如：



除酚酯类外，碳酸芳烷基酯类、乙酸苯酯类和肉桂酸苯酯类亦发生光Fries重排，且在有机合成中已得到应用。例如黄烷色素的合成：



酚酯中的氧原子被氮原子取代后，亦能发生光 Fries 重排，例如：



［1］ 高振衡编译. 有机光化学. 北京：人民教育出版社，1980. 138～141

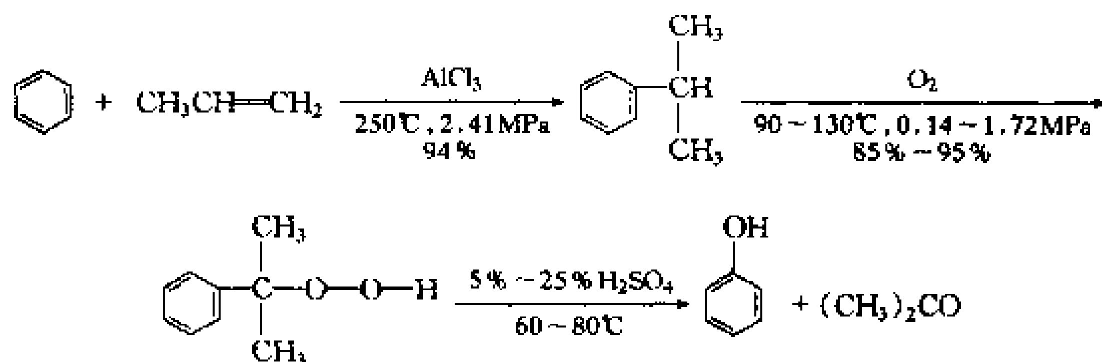
［2］ March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977. 506～507

［3］ Crouse D J, et al. J Org Chem, 1981, 46: 374

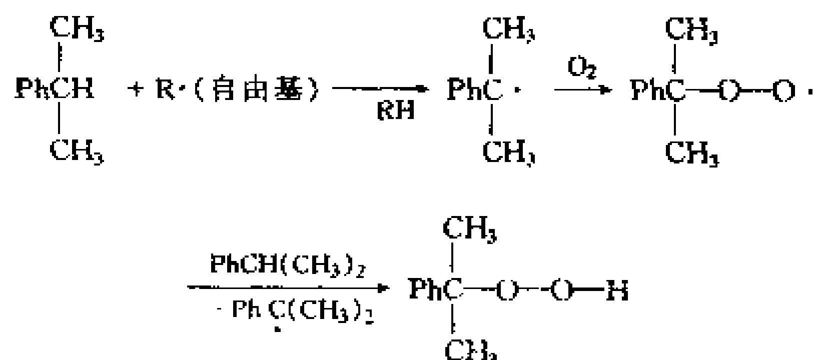
［4］ Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980. 424

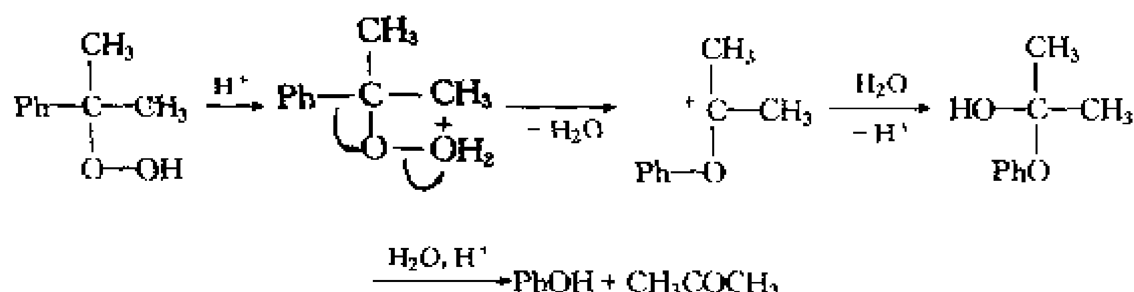
(6) 异丙苯合成苯酚法 synthesis of phenol from cumene

由苯和丙烯为原料，经异丙苯中间体，然后进行氧化、水解生产苯酚并联产丙酮的方法，称为异丙苯合成苯酚法[1～3]。



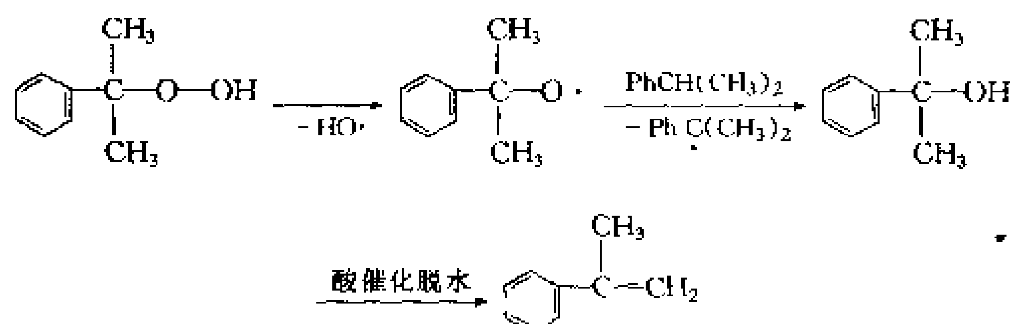
由苯和丙烯制备异丙苯中间体的反应，属于芳环上亲电取代反应。异丙苯的氧化反应是自由基链反应，属于自动氧化反应。氢过氧化异丙苯的酸性水解则属于烃基迁移到缺电子氧上的重排反应。其中异丙苯的氧化和氢过氧化异丙苯的酸性水解的机理可表示如下[4～6]：





$$\xrightarrow{H_2O, H^+} PhOH + CH_3COCH_3$$

该合成法是工业上制取苯酚和丙酮的重要方法。其主要副产物为 α - 甲基苯乙烯：



在实际生产中，一般采用催化氢化反应，将 α - 甲基苯乙烯还原成异丙苯再重新利用。水解反应所用催化剂除硫酸外，其它强酸、强酸性阳离子交换树脂和二氧化硫亦可作为催化剂[3]。

本法具有生产成本低，便于连续化生产，以及污染程度小等优点。目前，世界苯酚产量的 70% 以上均由该法合成。另外，有的酚也可采用类似的方法得到。例如，由间二异丙苯得到间苯二酚和丙酮，由 β - 异丙基萘得到 β - 萘酚和丙酮。还可由异丁苯得到苯酚和丁酮，但此法尚未工业化。

〔1〕 Frank H G, et al. Industrial Aromatic Chemistry: Raw Meterials Processes Products. Berlin: Springer - Verlay, 1988. 149

〔2〕 上海高桥化工厂. 上海化工，1973，2：8～12

〔3〕 魏文德主编. 有机化工原料大全 第 3 卷. 北京：化学工业出版社，1990. 573～575

〔4〕 Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 2nd ed. Macmillan Publishing Co Inc, 1981. 997

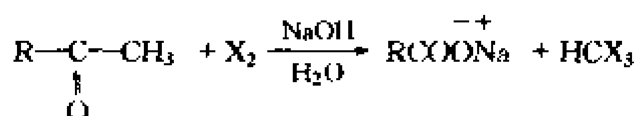
〔5〕 Sykes P. A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry. 6th ed. London: Longman, 1986. 128～129

〔6〕 金寄春. 重排反应. 北京：高等教育出版社，1990. 141～143

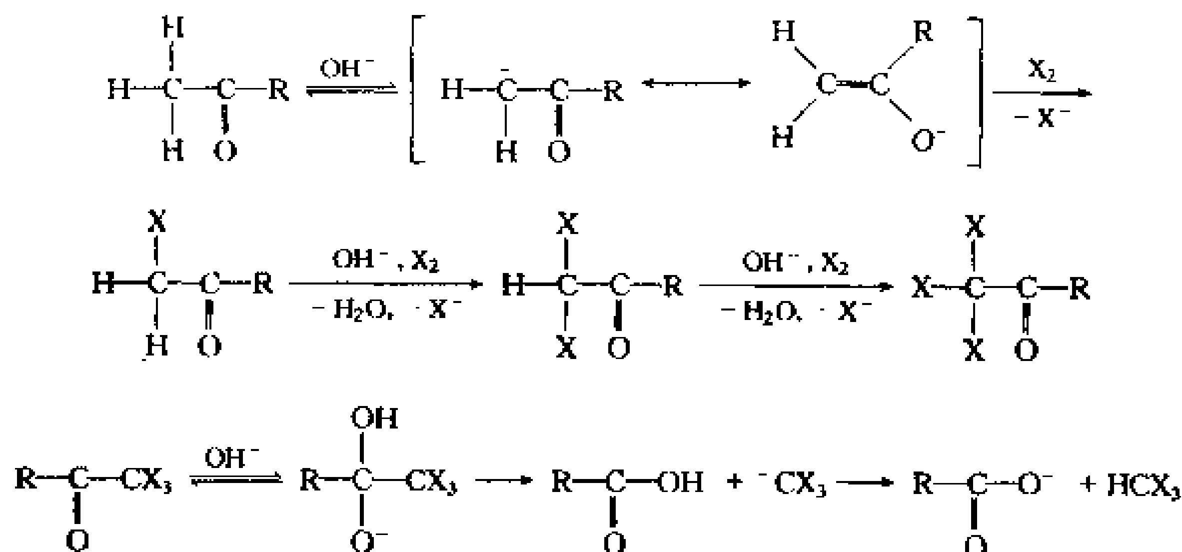
(7) 卤仿反应 haloform reaction

甲基酮和乙醛，以及在反应时能转变成甲基酮和乙醛的醇，在碱性溶液中

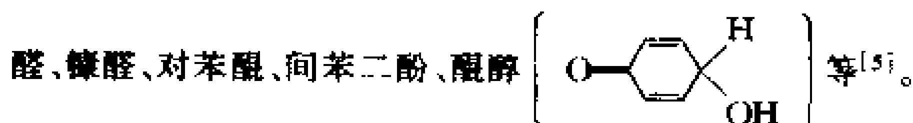
与卤素作用，生成卤仿和羧酸盐的反应，称为卤仿反应[1~3]。当用碘时，因生成碘仿，称为碘仿反应，亦称 Lieben 碘仿反应。



卤仿反应由两个反应组成：甲基酮经碱催化卤化生成三卤甲基酮，后者与碱反应生成卤仿和羧酸盐。其反应机理可表示如下[4]：

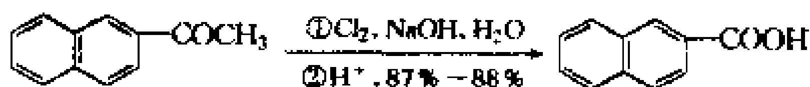


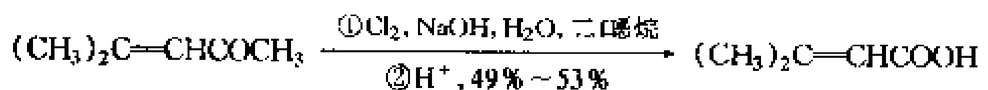
由于碘仿是不溶于水的黄色固体，且有特殊气味，故在有机分析上被用作鉴定反应。因碘仿反应所用试剂(氢氧化钠溶液和碘－碘化钾溶液)既是卤化剂又是氧化剂和水解剂，故反应时凡能被氧化或水解成甲基酮或乙醛的化合物，也都能发生此反应，如 CH_3CH_2OH, $CH_3CH(OH)R$, $RCOCH_2COR$, $RCH(OH)CH_2CH(OH)R$, $CH_3CH{=}NOH$ 等。但乙酸以及与本试剂发生反应时易水解成乙酸者则无碘仿反应，如 CH_3COCH_2COOR, CH_3COCH_2CN, $CH_3COCH_2NO_2$, $CH_3COCH_2CONH_2$ 等。此外也有一些其它构造的化合物能发生此反应，如 α－羟基丙酸、丙酮酸、γ－氧代戊酸、柠檬酸、环己六醇、丙烯醛、糠醛、对苯醌、间苯二酚、醌醇

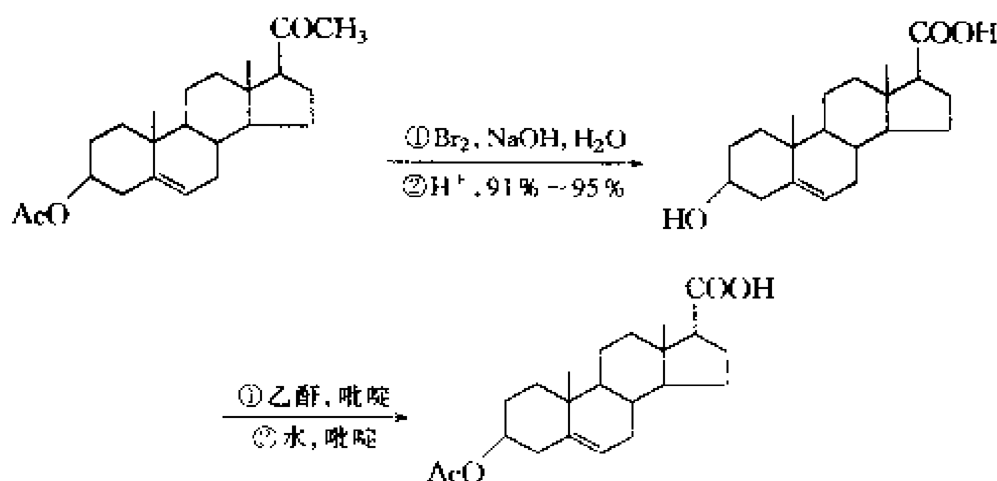


等[5]。

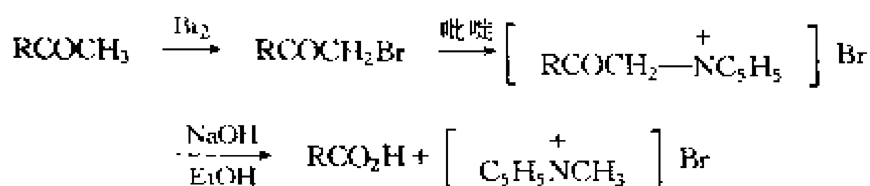
在有机合成上，卤仿反应除可用来制备卤仿外，还可由甲基酮制备某些用其它方法不易得到的羧酸。例如[6~8]：







卤仿反应的一种改进是[3]，用吡啶处理一溴代甲基酮，然后用稀的氢氧化钠乙醇溶液分解沉淀出来的吡啶盐，则得到少一个碳原子的羧酸。此反应的优点是能够在非水溶液中进行。



[1] Fuson R C, et al. Chem Rev, 1934, 15:275

[2] Turney T A. J Chem Educ, 1959, 36:572

[3] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 223

[4] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1981. 377

[5] 贡兰影主编. 有机分析实验教程. 上海:华东师范大学出版社, 1988. 96～98

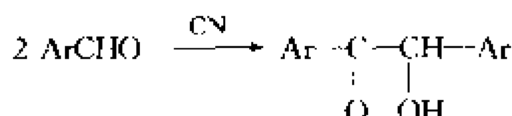
[6] Blatt A H. Organic Syntheses Coll Vol 2. N Y: Queens College, Flushing, 1943. 428～430

[7] 霍宁 E C 主编. 有机合成 第3集. 南京大学有机化学教研室译. 北京:科学出版社, 1981. 186

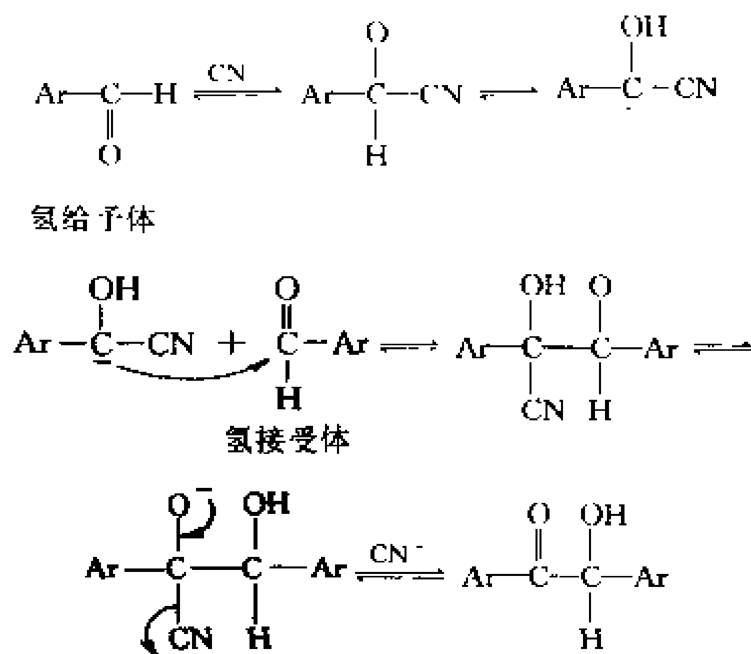
[8] Baumgarten H E. Organic Syntheses Coll Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1973. 8～11

(8) 苯偶姻缩合 benzoin condensation

芳香醛在氰离子催化作用下，发生双分子缩合生成 α－羟基酮类（俗名安息香）的反应称为苯偶姻缩合[1,2]，亦称安息香缩合。



此反应相当于两分子芳醛的羰基加成。一分子醛作为氢的给予体，另一分子醛作为氢的接受体。反应机理可表示如下[3]：



具有氢给予体和氢接受体性能的两种不同的芳醛间亦可发生缩合，生成混合安息香类。例如：



芳醛中芳基的邻位或对位有强吸电基（如硝基）或强供电基（如二甲氨基）时，不发生相同分子的苯偶姻缩合，但能进行交叉的苯偶姻缩合。某些不含α－H的脂肪醛也可发生类似的缩合反应[4]。例如：



氰离子为本反应专一的催化剂，OH^- 等碱性催化剂无催化作用。为避免使用剧毒的氰化物，近年来采用了价廉、无毒、操作安全的维生素 B_1 为催化剂，得到良好的效果[5]。常用的溶剂是醇－水。若加入适量冠醚（18－冠－6或二苯并－18－冠－6等）或氯化四正丁基铵等均可加速反应[6]。

[1] Ide W S, et al. Organic Reactions Vol 4. New York: John Wiley & Sons Inc, 1948. 269～304

[2] Finer I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. London: Longman, 1973. 791~793

[3] Kuebrich J P, et al. J Amer Chem Soc, 1971, 93: 1214

[4] 巴特勒 G B 等著. 有机化学基础 下册. 张丽销等译. 北京: 人民教育出版社, 1981.334

[5] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.96

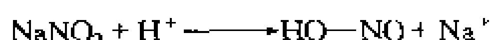
[6] Solodar J. Tetrahedron Lett, 1971: 287

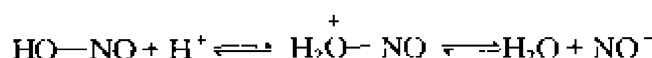
(9) 重氮化反应 diazotization reaction

等物质的量的芳伯胺与亚硝酸在过量无机酸存在下生成重氮盐的反应，称为重氮化反应。



一般认为此反应的机理可能如下[1]：





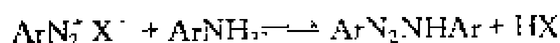




该反应的速率依底物不同而异[2]：不含吸电基或含有—Me，—OMe 等供电基的伯胺，与酸生成易溶于水而难以水解的稳定的铵盐，反应速率较小；含—NO_2 等吸电基的伯胺，碱性较弱，难与酸成盐，其铵盐难溶于水，但易水解释出游离胺，反应速率较大；既不溶于稀酸又难与其成盐的弱碱性伯胺，宜用浓硫酸（或磷酸）溶解以进行此反应；含—SO_3H，—CO_2H 等吸电基的伯胺在酸液中生成两性离子的内盐沉淀，不溶于酸中，很难重氮化。

常用的无机酸为盐酸或硫酸，尤以前者更为常用，因其反应速率大且伯胺的盐酸盐较其硫酸盐具有更大的溶解度。有时为防止生成含氯化合物也需用硫酸代替盐酸。

反应体系应控制一定的酸度，这样既可防止刚生成的重氮盐与尚未反应的芳伯胺生成重氮氨基化合物：

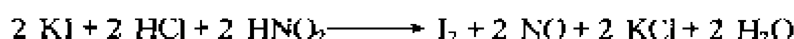


又可提高重氮化的速率，抑制铵盐的水解作用。

亚硝酸钠宜用理论量,若过量则生成导致重氮盐分解的过量的亚硝酸。

由于重氮盐大多不稳定,此反应常在低温(0～5℃)进行。如生成的重氮盐较稳定,也可在较高温度下进行反应。通常碱性愈强的底物,反应适宜温度愈低。

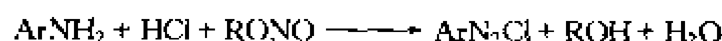
重氮化反应的终点常用淀粉－碘化钾试纸测定:



$$2\ KI + 2\ HCl + 2\ HNO_2 \longrightarrow I_2 + 2\ NO + 2\ KCl + 2\ H_2O$$

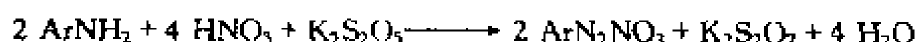
若反应液使试纸变蓝,表示反应液中有过量的亚硝酸,反应已达到终点。

除亚硝酸外,亚硝酸异戊酯(或其它烷基酯)、亚硝酰氯、三氧化二氮等也可作为重氮化试剂。例如:



$$ArNH_2 + HCl + RONO \longrightarrow ArN_2Cl + ROH + H_2O$$

也可利用硝酸为溶剂并加入还原剂($K_2S_2O_5$)使与部分硝酸作用生成亚硝酸以进行重氮化:



$$2\ ArNH_2 + 4\ HNO_3 + K_2S_2O_5 \longrightarrow 2\ ArN_2NO_3 + K_2S_2O_7 + 4\ H_2O$$

重氮化反应在有机合成中的重要性在于,生成的芳香族重氮盐可发生重氮盐置换反应、偶联反应以及还原反应等,生成许多重要的有机化合物[3]。

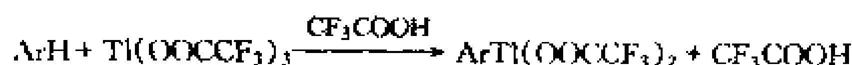
[1] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 708～709

[2] 顾可权,林吉文编著. 有机合成化学. 上海:上海科学技术出版社,1987. 228

[3] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海:上海科学技术出版社,1983. 423～427

(10) 铊化反应 thallation reaction

芳香族化合物在三氟醋酸中与三氟醋酸铊或三醋酸铊等铊化试剂作用,生成芳香铊化物的反应称为铊化反应[1,2]。

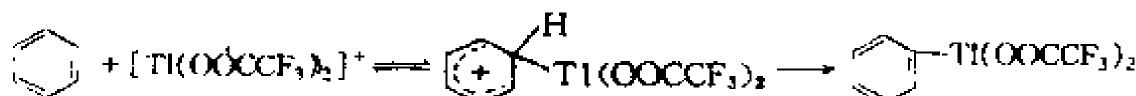


$$ArH + Tl(OOCCF_3)_3 \xrightarrow{CF_3COOH} ArTl(OOCCF_3)_2 + CF_3COOH$$

此反应为芳环上的亲电取代反应,其机理可表示为[3]:



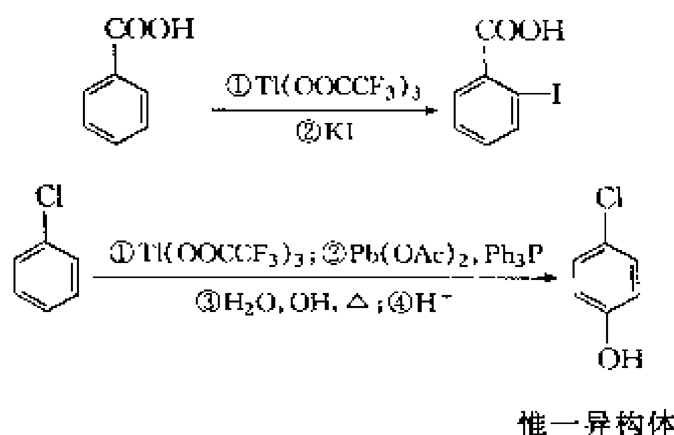
$$Tl(OOCCF_3)_3 \rightleftharpoons [Tl(OOCCF_3)_2]^+ + CF_3COO^-$$



铊化反应速率快,产率高,且具有良好的位置选择性。当芳环上已有烃基、烃氧基或卤素等邻对位定位基时,几乎全部生成对位取代产物;若芳环上已有羧

基、甲氧羰基等间位定位基时，由于它们能与铊化试剂形成络合物，仍然几乎全部生成邻位取代产物[4]。此反应是可逆反应。较高温度有利于生成平衡控制的间位产物[4]。

铊化反应的重要价值在于：许多难于直接引入芳环的原子或基团，可通过铊化物转换。例如酚[4,5]、芳碘（或芳氟）[4,6]、芳腈[5]、芳硝基化合物[7]、芳酯[8]等。



惟一异构体

[1] Al-Azzawi S F, et al. J Chem Soc Perkin Trans, 1982, 2:677

[2] Mckillop A, et al. J Amer Chem Soc, 1971, 93:4841

[3] 王积涛等．金属有机化学．北京：高等教育出版社，1989．90～91

[4] 莫里森 R T 等著．有机化学 上册．复旦大学化学系有机化学教研室译．北京：科学出版社，1980．288～289

[5] Taylor E C. J Amer Chem Soc, 1970, 92:3520

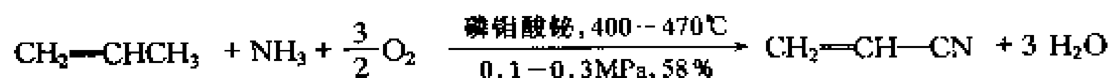
[6] Ishikawa N, et al. Bull Chem Soc Jpn, 1974, 47:1680

[7] Uemura S, et al. Bull Chem Soc Jpn, 1976, 49:2582

[8] Larock R C, et al. J Amer Chem Soc, 1982, 104:1900

(11) 氨氧化反应 ammoxidation reaction

某些脂肪族或芳香族有机化合物在催化剂存在下，用空气与氨气氧化，生成腈类化合物的反应，称为氨氧化反应[1,2]。其中，丙烯与空气、氨及热水蒸气的混合气体，加热到400℃以上，在一定的压力下，通过催化剂生成丙烯腈的反应，应用最为普遍。

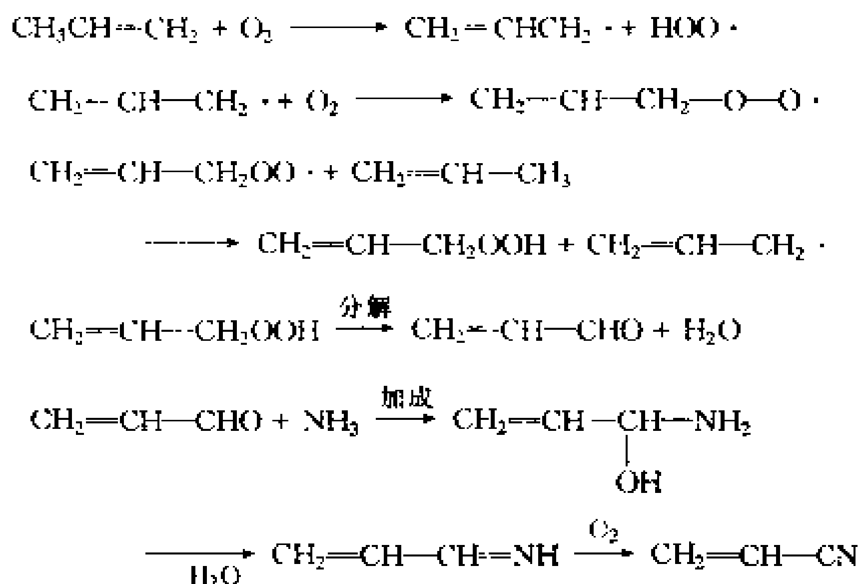


$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[0.1-0.3MPa,\ 58\%]{磷钼酸铋,\ 400-470℃} CH_2{=}CH{-}CN + 3\ H_2O$$

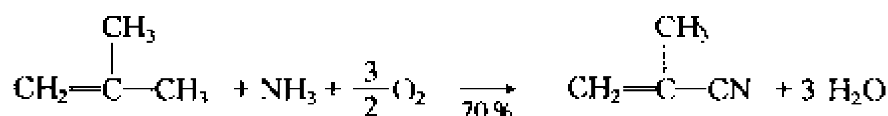
通常该反应的副反应较多，如脂肪烃常伴随发生碳碳键断裂生成相对分子质量小的腈，较高级脂肪烃还将伴随发生脱氢芳构化。由丙烯生成丙烯腈的主要副产物有：乙腈、氢氰酸、丙烯醛、二氧化碳及一氧化碳等。使用催化剂主要

为提高转化率，减少副产物。

反应机理尚无定论，一般认为丙烯首先氧化成丙烯醛，最后生成丙烯腈（另一种意见认为不经过丙烯醛），可能如下所示[3]：



氨氧化法生产丙烯腈于1960年首先由美国Sohio公司实现工业化。利用该法生产丙烯腈与旧的生产工艺相比，工艺合理，生产成本低，已成为丙烯腈工业生产的主要方法。另外，还可用与此类似的方法，将异丁烯、甲苯及二甲苯等含有活泼甲基的化合物氨氧化成相应的腈。其中异丁烯氨氧化成甲基丙烯腈的反应虽可进行工业规模生产，但由于生产成本较高，现仍未实现工业化。



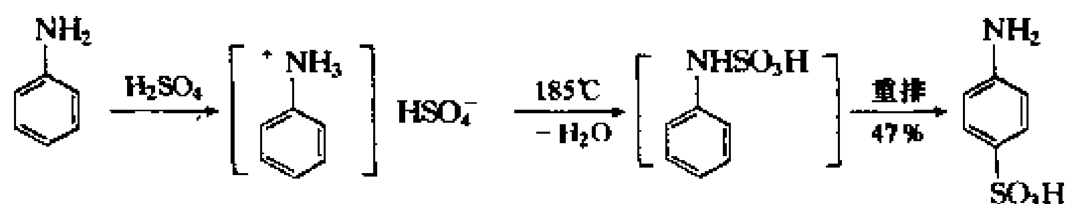
[1] 顾可权编著．重要有机化学反应．第2版．上海：上海科学技术出版社，1983．455～456

[2] 吴指南．基本有机化工工艺学．北京：化学工业出版社，1981．269～281

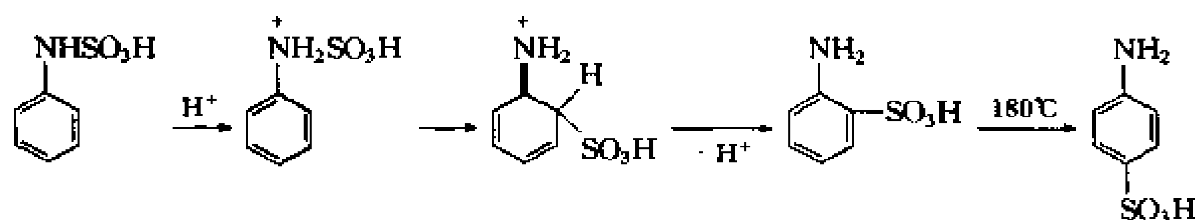
[3] Wissman P. An Introduction to Industrial Organic Chemistry. Oxford: Alden & Mowbray Ltd, 1972. 109～110

(12) 氨基磺酸－对氨基苯磺酸重排 aminosulfonic acid－sulfanilic acid rearrangement

苯胺与浓硫酸作用，生成硫酸氢盐，后者加热到约180℃，首先生成氨基磺酸，再经重排主要生成对氨基苯磺酸，这个反应称为氨基磺酸－对氨基苯磺酸重排[1]。

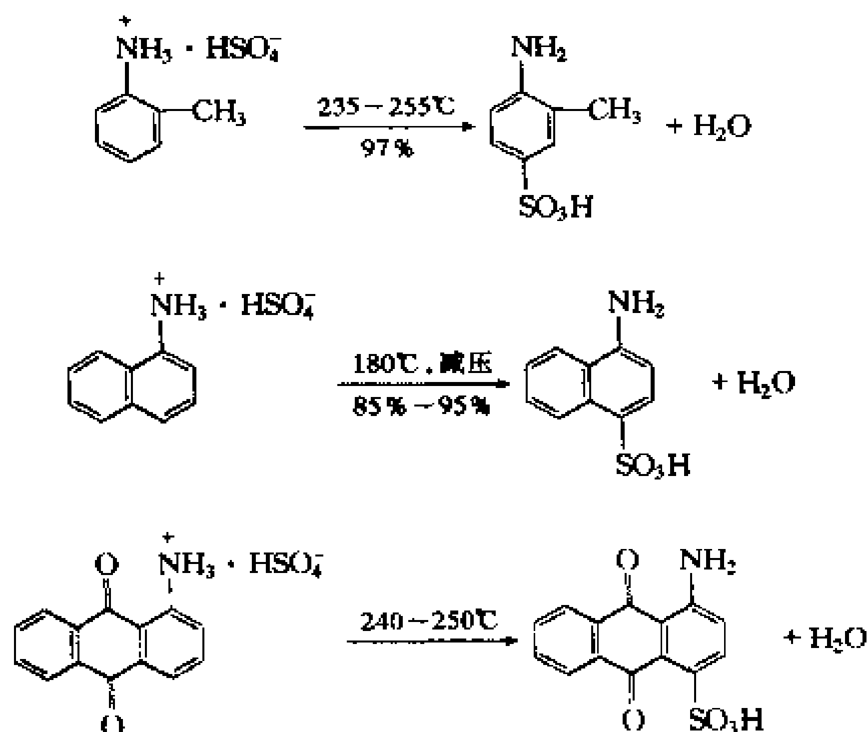


该反应一般认为是分子内重排，其反应机理可能如下[2]：



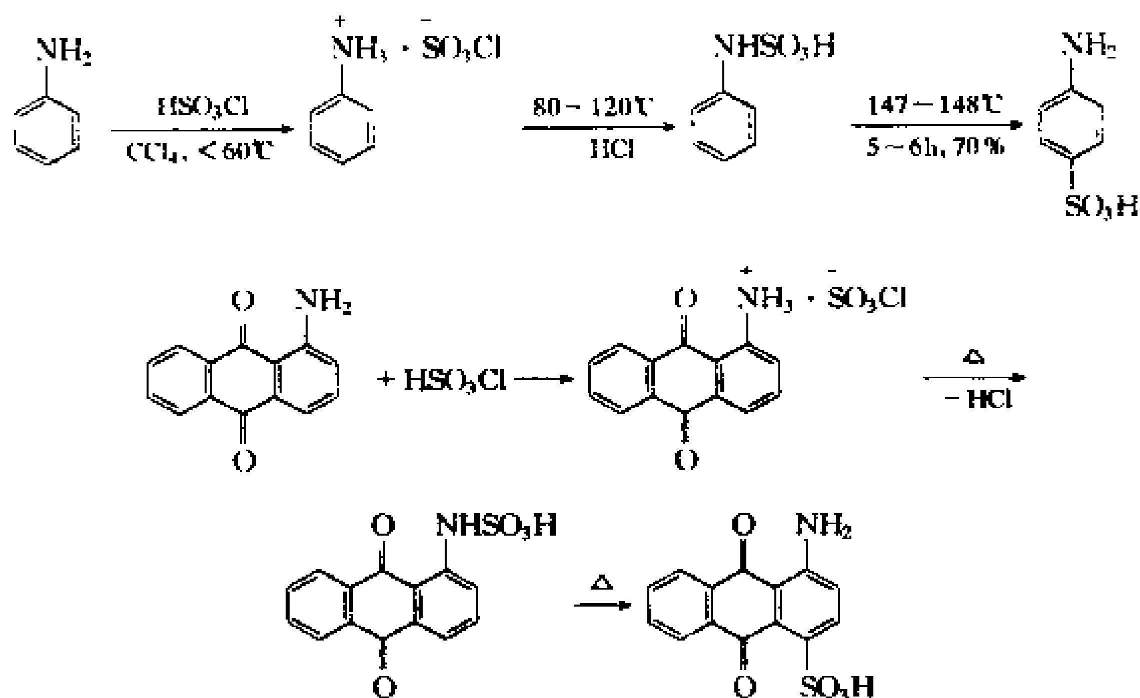
若氨基的对位已被其它基团占据，则磺酸基重排到氨基的邻位。该反应的产物也受反应温度的影响，一般在较低温度有利于生成邻位产物。另有一种意见认为，由子磺化是可逆反应，氨基磺酸有可能在环上进行磺化和在氮原子上去磺化[3]。

上述磺化方法称为烘焙磺化法，它避免了使用硫酸直接磺化芳胺时可能出现的间位产物，节省硫酸而且产率通常很高。工业上广泛用于芳胺的磺化，尤其是用于各种含磺酸基的偶氮染料中间体的合成[4]。例如：



有时，也可用氯磺酸与芳胺反应，首先生成芳胺的氯磺酸盐，然后加热脱氯化

氢形成相应的氨基磺酸，再经重排反应制备氨基芳磺酸。例如：



由氯磺酸进行磺化，可在氯苯、邻二氯苯、氢化萘等高沸点溶剂中进行。

［1］ 杜汝励．分子重排反应．北京：人民教育出版社，1981．78～80

［2］ 南京大学化学系有机化学教研室编．有机化学 下册．北京：人民教育出版社，1979．184

［3］ 巴特勒 C B 等著．有机化学基础 下册．张丽颜等译．北京：人民教育出版社，1982．468

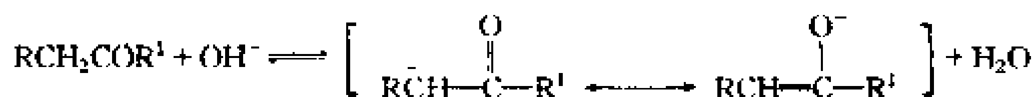
［4］ Frank H G, et al. Industrial Aromatic Chemistry: Raw materials Processes Products. Berlin: Springer－Verlay, 1988．208～209

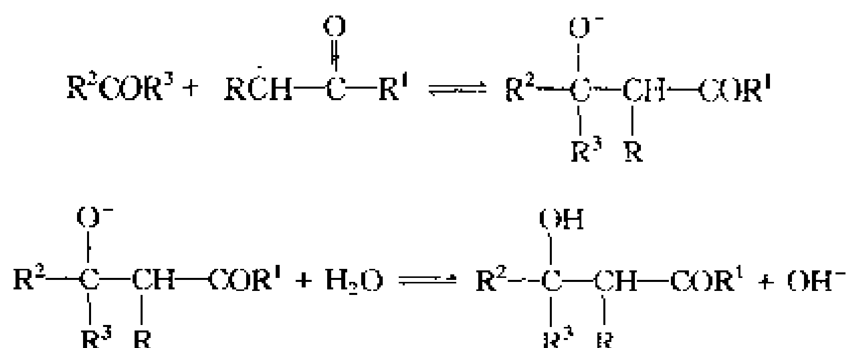
(13) 羟醛缩合 aldol condensation

含有 α－氢原子的醛或酮在催化剂作用下，生成 β－羟基醛、酮的反应，称为羟醛缩合，也叫醇醛缩合[1]。该缩合通常在碱（氢氧化钾、醇钠、叔丁醇钾等），有时也在酸（硫酸、对甲基苯磺酸、阳离子交换树脂等）的催化下进行。

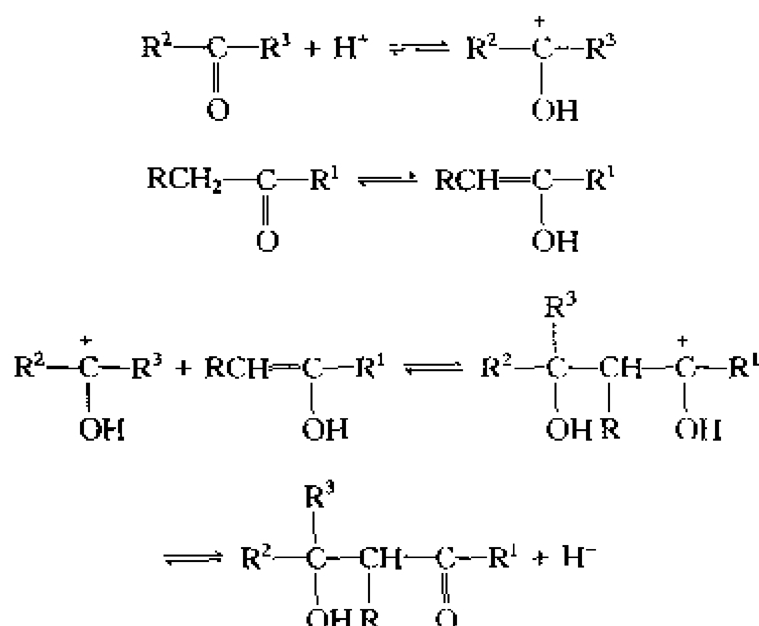


碱催化时碳负离子的生成为控制反应速率的步骤，其反应机理为[2]：

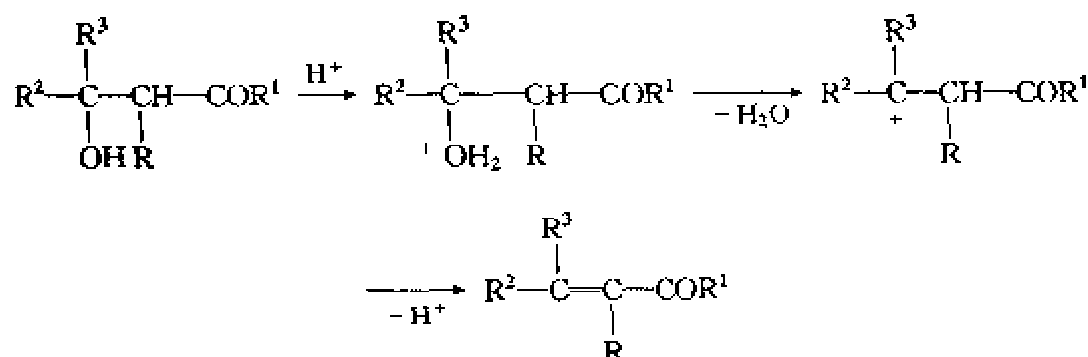




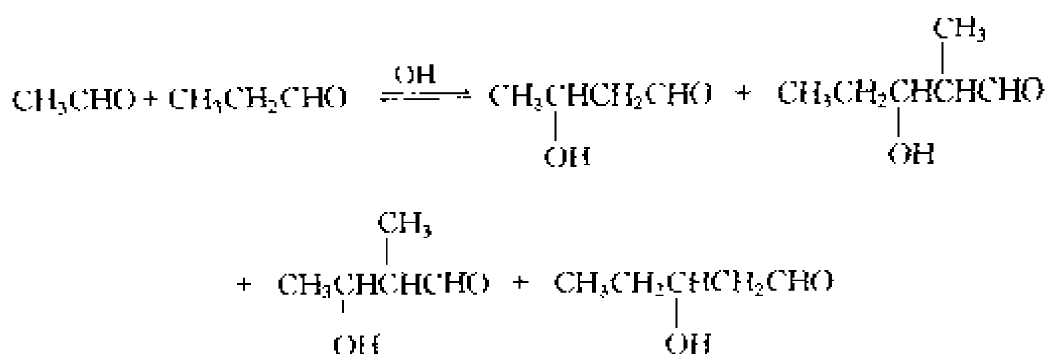
酸催化时羰基被质子化生成碳正离子，它进攻烯醇化的另一分子羰基化合物为控制反应速率的步骤，其反应机理为[2]：



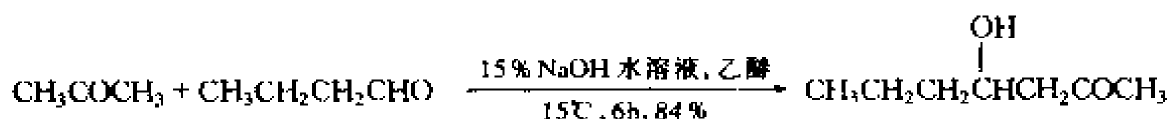
缩合产物 β－羟基醛、酮通常经酸催化（少数经碱催化）脱水，或在加热下脱水，生成 α,β－不饱和醛、酮。



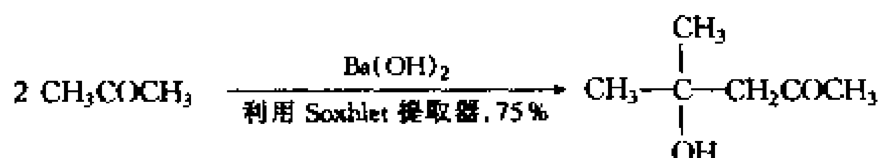
羟醛缩合可发生于同分子醛、酮间，亦可发生于异分子醛、酮间。后者由于交叉缩合往往生成混合物。例如：



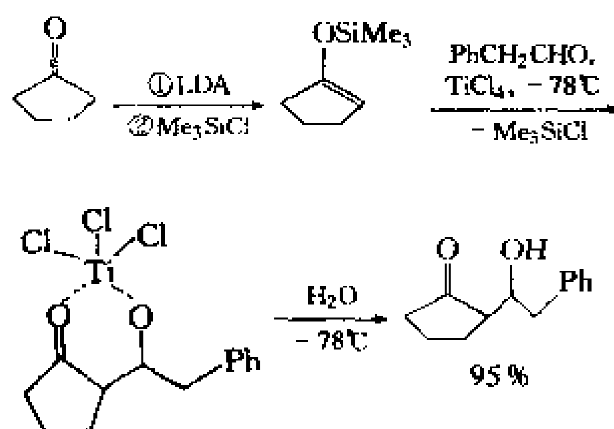
醛与不含 α－氢原子的醛进行交叉羟醛缩合时，需控制碱的强度，以免发生 Cannizzaro反应。芳醛与脂肪醛也可进行交叉羟醛缩合（见 Claisen－Schmidt 反应词条）。酮分子之间进行的交叉缩合一般无实际意义，但酮却易与醛进行交叉羟醛缩合反应[3]。例如：

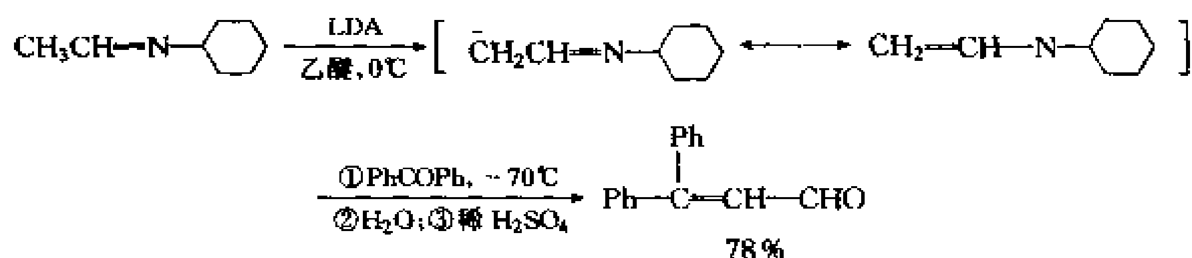


羟醛缩合反应是可逆反应。酮为底物时，由于平衡常数很小，常采取将产物不断移出反应体系，或者在乙醇钠、叔丁醇钾、异丙基氯化镁、氯化锌或氯化氧磷等的催化下进行，以使反应完成。例如：

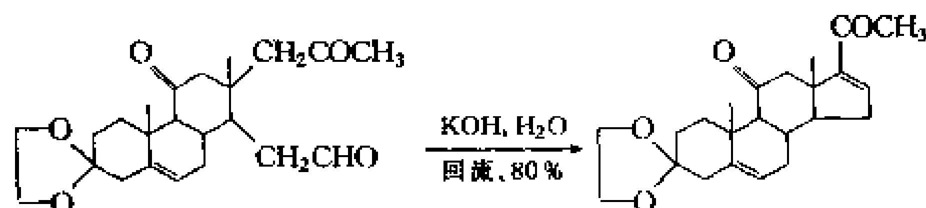


羟醛缩合反应，因受 α－氢原子的活性以及羰基活性的影响，使其在应用上有一定的局限性。例如，不能用该反应直接合成 3－甲基－2－丁烯醛。一种改进方法是使用三甲基硅基烯醇醚，另一种改进方法是使用亚胺或烯胺衍生物（由相应的羰基化合物制取）。例如：





羟醛缩合反应广泛用于有机合成。它是增长碳链的一种有效方法。二醛及二酮进行分子内羟醛缩合，可制取环状化合物，特别是五元环及六元环状化合物。此类反应可用于萜及甾族化合物的合成。例如：



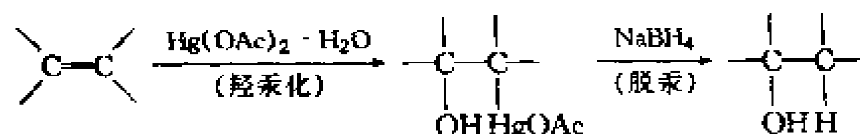
[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley &Sons Inc, 1985. 828~834

[2] Nielsen A T, et al. Organic Reactions Vol 16. New York: John Wiley & Sons Inc, 1968. 1~438

[3] Fuhrhop J, et al. Organic Synthesis: Concepts Methods Starting Materials. Weinheim: Verlag Chemic, 1983. 52~58

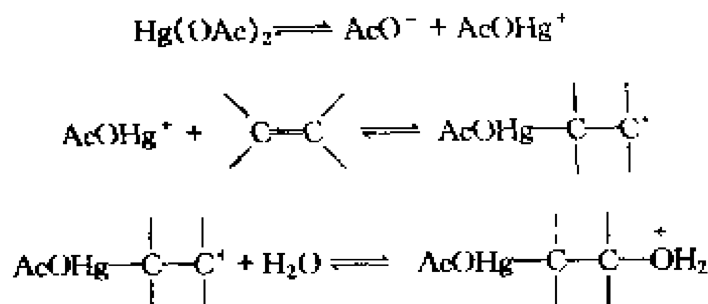
(14) 羟汞化－脱汞反应 oxymercuration－demercuration reaction

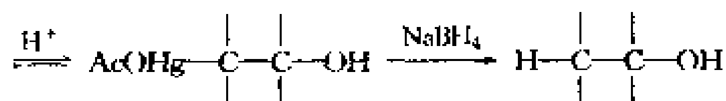
烯烃与醋酸汞在水存在下生成羟烷基汞盐，进而被硼氢化钠还原脱汞生成醇的反应，称为羟汞化－脱汞反应[1~3]。



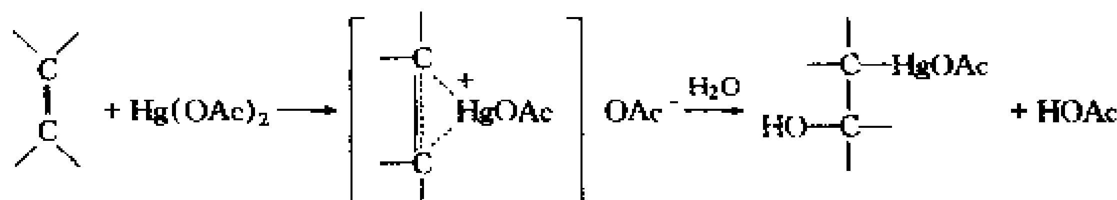
关于反应机理有两种观点。其一，认为羟汞化始于 $AcOHg^+$ 对碳碳双键的亲电加成，反应中间体为碳正离子[4]：

$$Hg(OAc)_2 \rightleftharpoons AcO^- + AcOHg^+$$



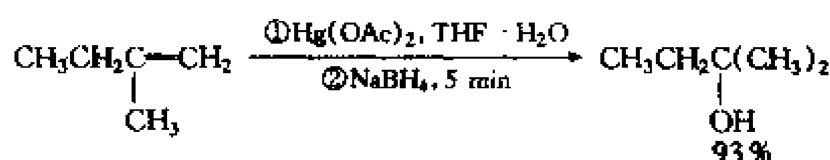


其二，根据反应过程中不发生重排及具有高度立体专一性（生成反式加成产物）等，认为反应中间体是环状汞正离子[5,6]：

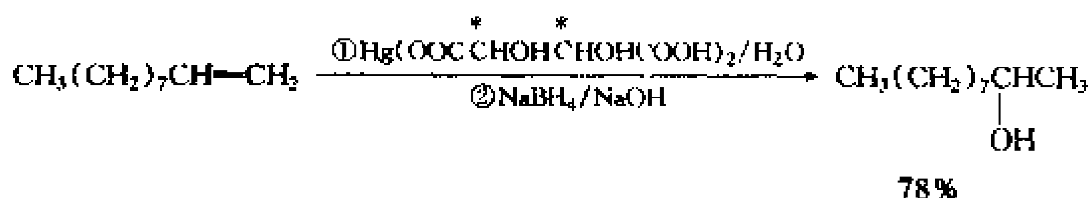


第二步脱汞时，—HgOAc 被 H 取代。此步机理有人认为生成的中间体是自由基。

本反应的总结果相当于烯烃与水按 Markovnikov 规则进行的加成。两步反应可在同一反应器中进行，且具有快速、条件温和、无重排和产率高等特点，是实验室制备醇的一种非常有用的方法。例如：



若用具有手性的羧酸汞代替醋酸汞，可作为一种新的不对称合成法，由烯烃合成具有手性的醇[7]：



［1］ Chatt J. Chem Rev, 1951, 48: 7

［2］ Kitching W. Organomet React, 1972, 3: 319～398

［3］ House H O. Modern Synthetic Reactions. 2nd ed. New York: Benjamin W A, 1972. 387～396

［4］ Streitwieser A Jr, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1985. 261

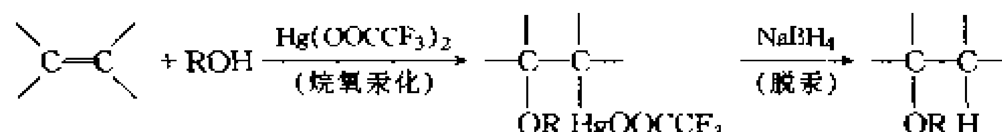
［5］ 莫里森 R T 等著. 有机化学 上册. 复旦大学化学系有机化学教研室译. 北京：科学出版社，1980. 415

［6］ 邢其毅等. 基础有机化学 上册. 北京：人民教育出版社，1980. 318

［7］ Carl R M, et al. Tetrahedron Lett, 1971: 3661

(15) **烷氧汞化－脱汞反应** alkoxymercuration－demercuration reaction

烯烃与醇在三氟醋酸汞存在下反应生成烷氧汞化物，进而被硼氢化钠还原脱汞生成醚的反应，称为烷氧汞化－脱汞反应[1,2]。



反应机理与羟汞化－脱汞反应相似(见羟汞化－脱汞反应词条)。差别在于:此反应以醇代替水;以三氟醋酸汞代替醋酸汞。整个反应相当于醇与碳碳双键按 Markovnikov 规则进行的亲电加成。产物为反式加成产物。伯、仲醇在醋酸汞存在下与烯烃加成即可得到高产率的醚;而叔醇只能利用三氟醋酸汞方能发生反应[1]。

本反应具有快速、操作简便、产率高、无重排和不发生消除反应的特点，是合成醚的重要方法。除二叔烷基醚外[3]，几乎可用来合成所有的烷基醚[2]。

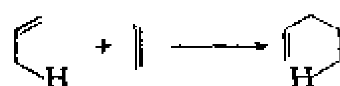
[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 685

[2] 莫里森 R T 等著. 有机化学 上册. 复旦大学化学系有机化学教研室译. 北京:科学出版社, 1980. 462

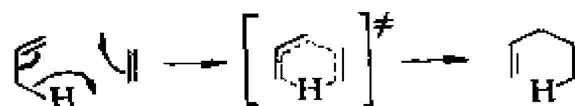
[3] 邢其毅等. 基础有机化学 上册. 北京:人民教育出版社, 1980. 329

(16) **烯反应** ene reaction

具有烯丙型氢原子的烯烃与具有缺电子重键的化合物发生的取代加成反应，称为烯反应[1~3]。例如:

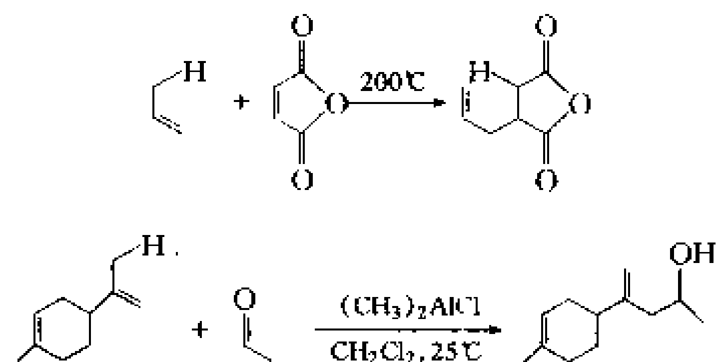


反应机理一般是烯丙型烯烃与具有重键的化合物进行同面加成，经过一个六电子的 Hückel 芳香体系过渡态形成产物。

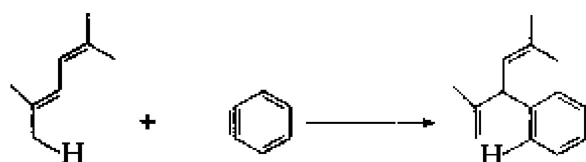


在此反应中，烯丙型氢原子发生 1,5－迁移，断裂一个旧的 σ 键而形成一个新的 σ 键，同时烯丙型烯烃的双键进行位移。烯反应类似于 Diels－Alder 环加成和烯丙型氢原子的 1,5－σ 迁移。但并非全部反应均按这种协同机理进行，当烯丙型烯烃与羰基化合物在催化剂作用下反应时，其反应机理则是通过两性离子中间体分步进行的[2]。

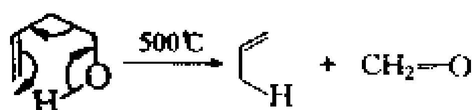
与 Diels－Alder 反应对比，烯丙型烯烃类似于双烯体，称为烯烃组分，具有缺电子重键的化合物类似于亲双烯体，称为亲烯体。烯烃组分是具有 α－氢原子的烯烃、二烯烃和环烯烃，如丙烯、苯乙烯、2，4－己二烯等，以及具有 C═C─Z─H(Z＝O，Si 等)结构的一些化合物[2,3]。亲烯体是分子中含有 C═C，C≡C，C═O，C═S，N═N 等重键的化合物，以及 O─O（单线态氧）。在 Diels－Alder 反应中能作为亲双烯体者，在烯反应中也能作为亲烯体，甚至范围还要广一些。例如：



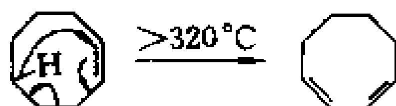
另外，由于空间效应的影响，某些不能进行 Diels－Alder 反应的二烯烃能进行烯反应。例如，2，5－二甲基－2，4－己二烯由于空间效应不能形成 s－顺式构象而不能进行 Diels－Alder 反应，但能与反应中生成的苯炔发生烯反应：



烯反应是可逆反应，此逆过程称逆（向）烯反应（retro－ene reaction）或逆烯碎裂（retro－ene fragmentation）。例如，β－丁烯醇在高温下可分解成丙烯和甲醛：



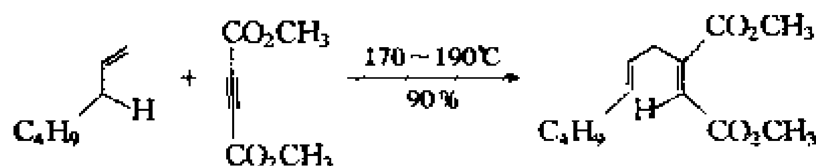
某些烯烃，尤其是有张力的烯烃，可通过逆烯反应发生热解。例如：



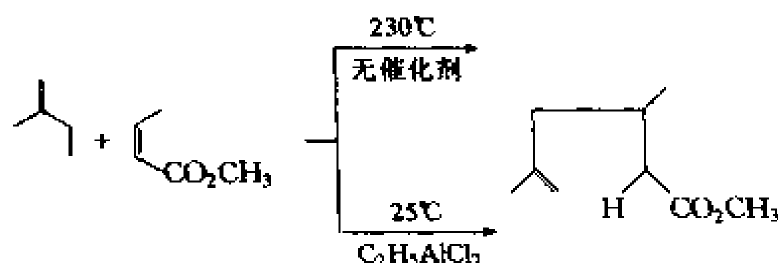
消除较易挥发的小分子或分子内张力的解除是进行逆烯反应的有利因素。逆烯反应已被用于某些螺环倍半萜和某些激素的合成中，它在有机合成中的应

用已引起人们的重视。

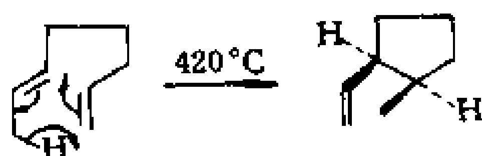
烯反应具有立体选择性。顺式加成和通常选择性地生成内型加成产物。例如：



烯反应通常在较高温度下进行，但许多烯反应能被 Lewis 酸如 $AlCl_3$，$SnCl_4$，$TiCl_4$，$RAlX_2$和 R_2AlX 等催化，催化的烯反应，在较低温度下即可进行。例如：



烯反应也可以在分子内进行，例如，反－1，6－辛二烯在加热下发生分子内烯反应，主要生成顺环戊烷衍生物：



分子内烯反应形成五元环比形成六元环容易，七元环较难形成。

近年来，烯反应在有机合成中得到迅速发展，用途广泛。除可用烯反应来合成环戊烷衍生物、稠环、螺环和桥环化合物外，在天然产物的合成中，可利用它来完成官能团的转变，使合成中的关键步骤得以实现，从而完成天然产物的全合成。

[1] Jones R A Y. Physical and Mechanistic Organic Chemistry. London：Cambridge University Press，1979.322～324

[2] Carruthers W. 有机合成的一些新方法．第 3 版．李润涛等译．开封：河南大学出版社，1991.274～284

[3] 陈庆华等．有机化学，1991，4：337～359

(17) 烯丙基重排 allylic rearrangement

含有烯丙基的化合物，在外界条件的作用下，烯丙基中的双键发生位移的

反应，称为烯丙基重排[1]。例如：

$$\underset{\text{30\%}}{\underset{|\atop OH}{CH_3CH}—CH=CH_2} \xrightleftharpoons{\text{稀}H_2SO_4,100℃,5h} \underset{\text{70\%}}{CH_3CH=CH—\underset{|\atop OH}{CH_2}}$$

烯丙基重排主要发生于亲核取代反应中，有时也通过亲电取代、自由基取代以及电环化反应进行[2]。因此重排的机理不尽相同，可分别表示如下。

S_N1'机理：具有烯丙基的化合物，在进行单分子亲核取代反应中，由于生成离域的烯丙基碳正离子，亲核试剂可以进攻两个不同位置。既可得到正常取代产物，也可以得到重排产物，即发生了单分子亲核取代同时重排，称为S_N1'机理。例如：

$$CH_3CH=CHCH_2Cl \xrightarrow[25℃]{NaOH} \left[CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH=CH_2 \right]$$

$$\xrightarrow[-H^+,60\%]{H_2O,\ S_N1} CH_3CH=CHCH_2OH$$

$$\xrightarrow[-H^+,40\%]{H_2O,\ S_N1'} CH_3\underset{|\atop OH}{CH}CH=CH_2$$

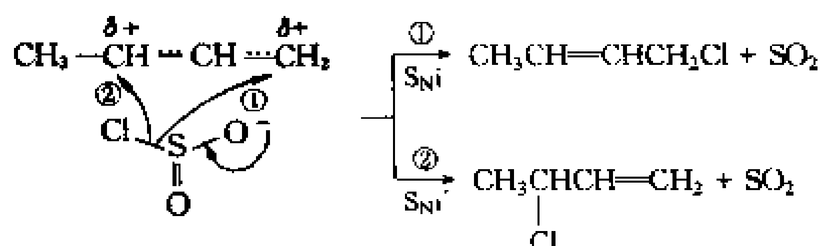
S_N2'机理：在进行双分子亲核取代反应中，由于亲核试剂也可进攻距离去基团较远的烯丙基中的双键碳原子，因而可生成相应的重排产物，即发生了双分子亲核取代同时重排，称为S_N2'机理。例如：

$$CH_2=CH—\underset{|\atop Cl}{CH}Bu\text{-}t \xrightarrow[\substack{C_2H_5OH\\S_N2'}]{C_2H_5O^-} \left[C_2H_5O^- + CH_2=CH—\underset{|\atop Cl}{CH}Bu\text{-}t \right]$$

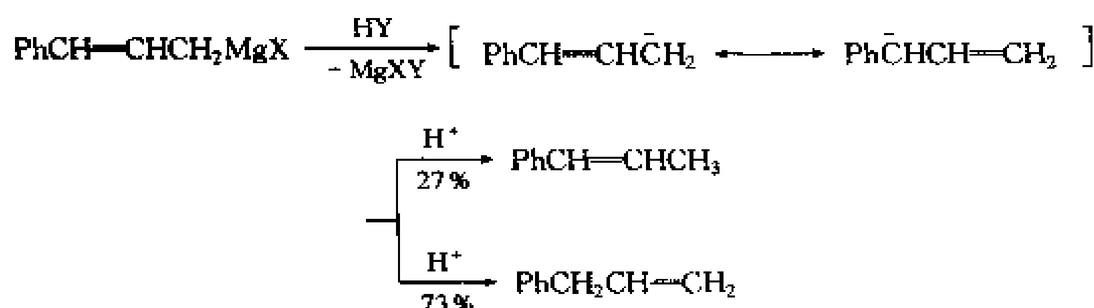
$$\xrightarrow[-Cl^-,\sim100\%]{} C_2H_5OCH_2CH=CHBu\text{-}t$$

S_Ni'机理：在烯丙型醇与亚硫酰氯作用生成卤代烷的反应中，中间体氯亚磺酸烯丙酯分解成离子对，然后离去基团中的氯进攻离域的烯丙基正离子，发生了分子内亲核取代同时重排，称为S_Ni'机理。例如：

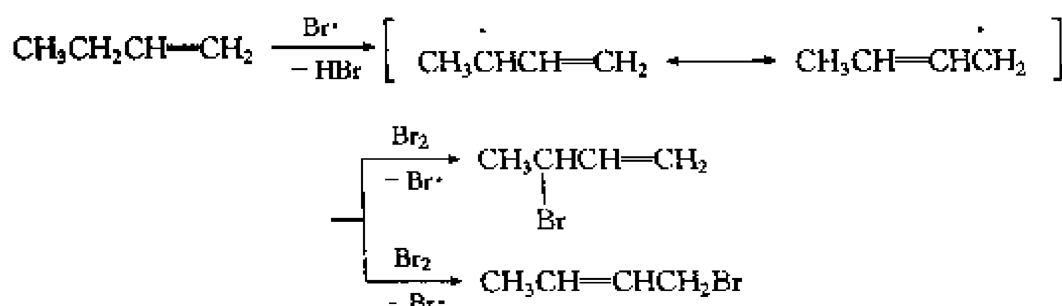
$$CH_3CH=CHCH_2OH \xrightarrow[-HCl]{SOCl_2} CH_3CH=CHCH_2\overset{O}{\diagup}\!\!\underset{Cl}{\overset{}{S}}=O \longrightarrow$$



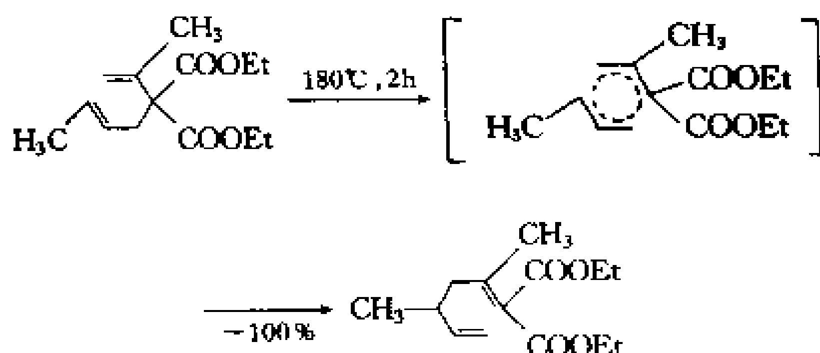
S_E 机理：以烯丙基卤化镁的水解反应为例，亲电试剂可分别进攻反应过程产生的烯丙基碳负离子，而得到相应的重排产物，例如：



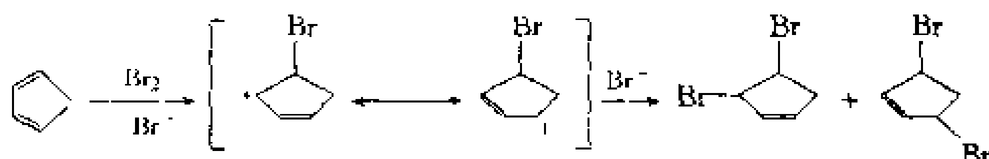
自由基机理：烯烃的 $\alpha-H$ 在进行自由基取代反应时，其中间体烯丙基自由基可产生相应的重排产物。例如：



电环化反应：主要包括 Claisen 重排及 Cope 重排等。以 Cope 重排为例，是分子内协同的[3,3]σ 迁移机理[3]。例如：



在共轭双烯的加成反应中，也可能涉及烯丙基重排。例如：



烯丙基重排，由于产物结构复杂，所以除一些特殊化合物外很少应用于有机化合物的合成。但常用于反应机理的研究和副产物的分析等。

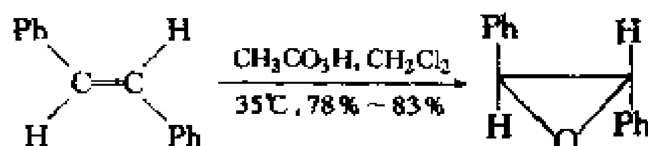
[1] 金寄春．重排反应．北京：高等教育出版社，1990.83～89

[2] Mayo P de, et al. Molecular Rearrangements Part One. New York: John Wiley & Sons, 1963.27～110

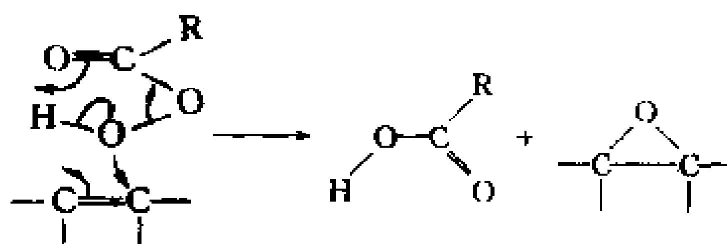
[3] Rhoads S J, et al. Organic Reactions Vol 22. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975.1～252

(18) 烯烃环氧化反应 epoxidation of olefin

烯烃用过氧酸氧化，生成 1，2－环氧化合物的反应，称为烯烃环氧化反应，也称为 Prilezhaev 反应[1]。例如：

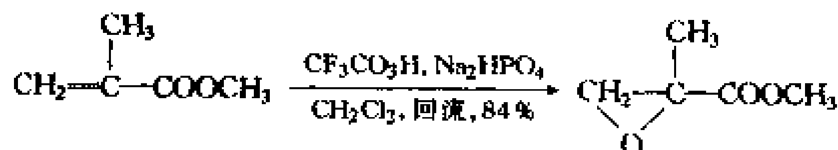


该反应是一步的顺式加成反应，其反应机理可表示如下：



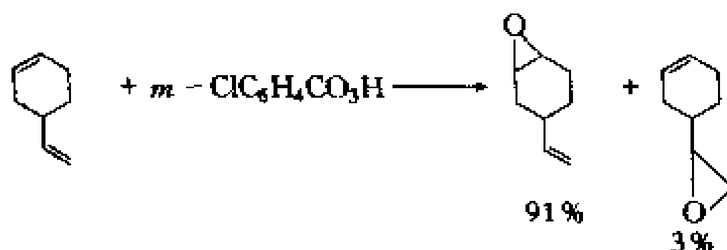
该机理已为反应动力学研究、溶剂效应、取代基效应以及立体化学所证实[2]。

进行此反应时，常用的过氧酸有：过氧乙酸、过氧化苯甲酸、间氯过氧化苯甲酸、3，5－二硝基过氧化苯甲酸及过氧化三氟乙酸等。反应过程中产生的酸，有可能破坏环氧化物，为此，该反应一般在非水溶剂（如乙醚、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯及苯等）中进行。在反应体系中加入适量的碱以中和反应过程中产生的酸或在磷酸氢二钠等缓冲溶剂中进行反应，也是常用的方法[3]。例如：

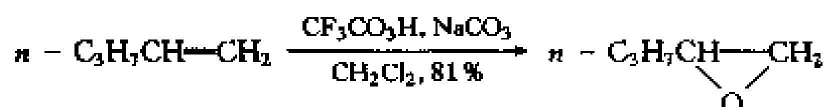


含有碳碳双键的烯烃及其衍生物在进行该反应时，双键碳原子上连有供

电基的化合物易被氧化，但端位烯键的反应比较缓慢。例如：



氧化端位烯键一般需要选用较强的过氧酸，其中以过氧化三氟乙酸最常用[4]。例如：



[1] 顾可权编著．重要有机化学反应．第2版．上海：上海科学技术出版社，1983.548～553

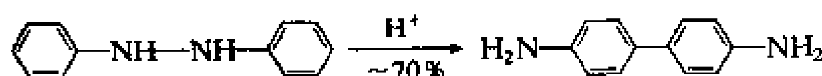
[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985.735～737

[3] House H O 著．现代合成反应．花文廷等译．北京：北京大学出版社，1985.232～249

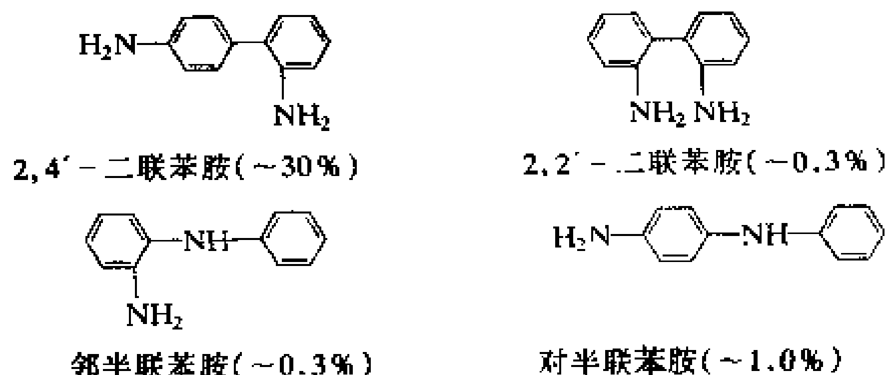
[4] 李良助．有机合成中的氧化还原反应．北京：高等教育出版社，1989.214～224

(19) 联苯胺重排 benzidine rearrangement

在强酸催化下，氢化偶氮苯类重排生成4,4′－二氨基联苯类的反应，称为联苯胺重排[1]。例如：



除上述主要产物外，通常还有其它四种重排产物：



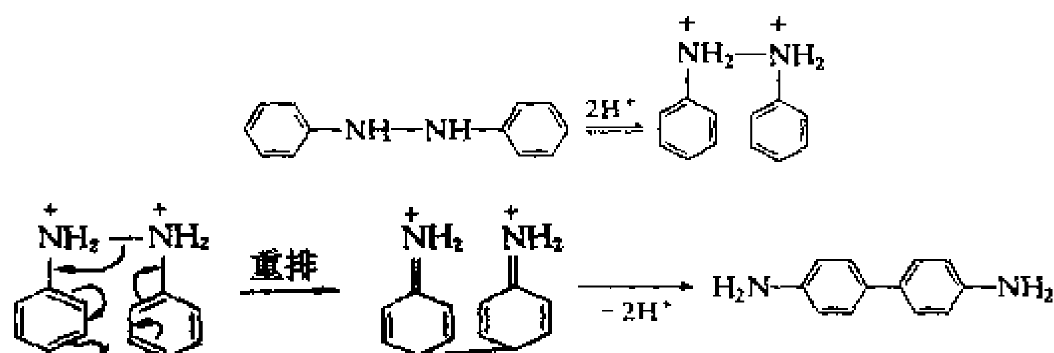
2,4′－二联苯胺(～30%)　　2,2′－二联苯胺(～0.3%)

邻半联苯胺(～0.3%)　　对半联苯胺(～1.0%)

联苯胺重排的机理尚无定论，一般认为是分子内重排，即在重排反应中，

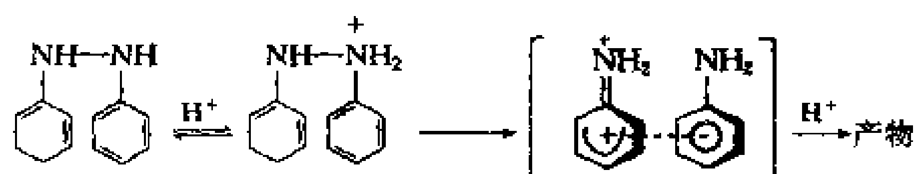
N—N 键完全断裂之前，两个芳环已逐渐连接。主要有如下两种观点[2-5]：

双质子化机理：



按此机理进行时，也可得到其它重排产物。

π-络合物机理：

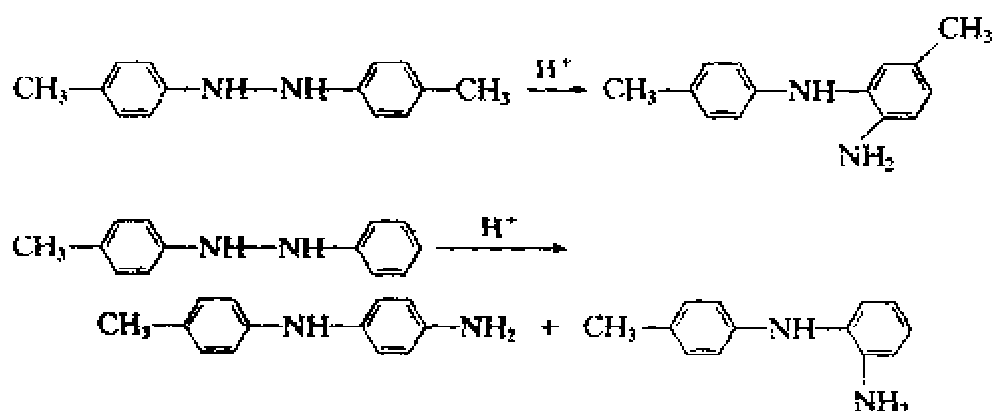


π-络合物

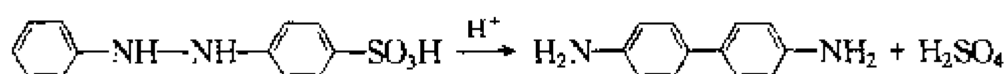
单质子化的氢化偶氮苯，两个苯环可通过 π 轨道的相互重叠形成 π-络合物，它能自由旋转，从而得到各种重排产物。

尚有证据表明，某些联苯胺重排为自由基机理。

重排产物生成的优先次序通常是：联苯胺＞其它二氨基联苯胺≫半联苯胺。若芳环的对位连有取代基，半联苯胺将成为主要产物。例如：



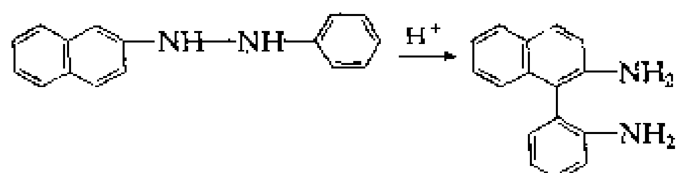
若芳环的对位上有$-SO_3H$ 及$-COOH$ 等基团，重排过程中$-SO_3H$ 及$-COOH$等基团将被取代，主要产物仍为联苯胺。例如：



氮上有取代基的氢化偶氮苯也能进行联苯胺重排。例如：

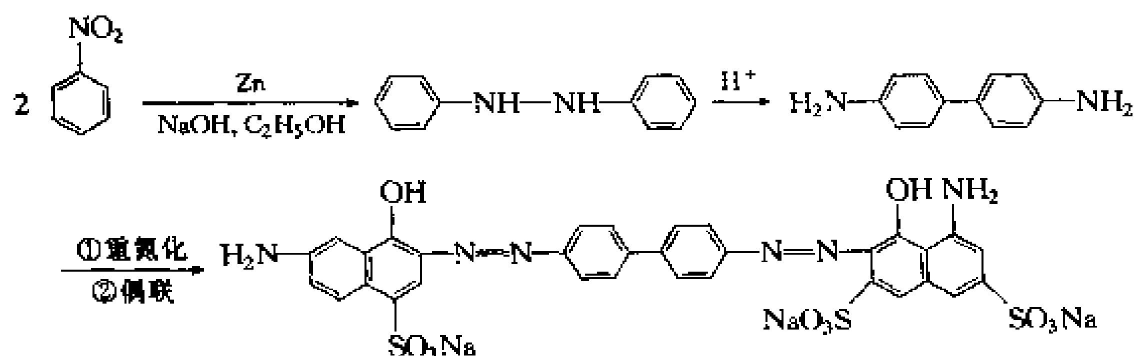


其它芳香族氢化偶氮化合物也可进行此重排。例如：



该重排一般是在盐酸或硫酸溶液中进行，若使用醋酸，将使反应减慢。为使反应物溶解可加乙醇。

由于重排得到的联苯胺类化合物，可进一步进行重氮化、偶联反应生成双偶氮化合物，故该重排反应在偶氮染料的生产中具有重要意义。例如：



直接蓝 2

[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed . New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 1034－1036

[2] Dewar M T S. Molercular Rearrangents. New York: John Wiley & Sons, 1963. 323～324

[3] 杜汝励．分子重排反应．北京：人民教育出版社，1981. 80－87

[4] 金寄春．重排反应．北京：高等教育出版社，1990. 249－257

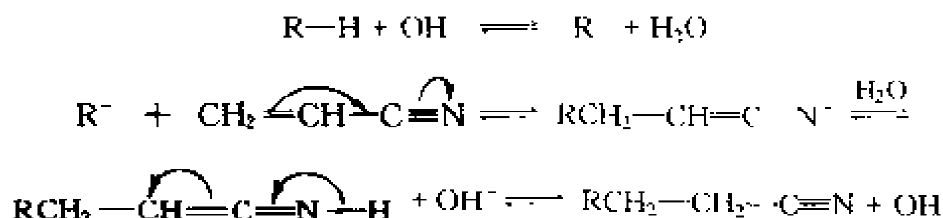
[5] Jones R A Y. Physical and Mechanistic Organic Chemistry. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1984. 310～315

(20) 氰乙基化反应 cyanoethylation reaction

丙烯腈与含有活泼氢原子的化合物作用，生成氰乙基衍生物的反应称为氰乙基化反应[1]。

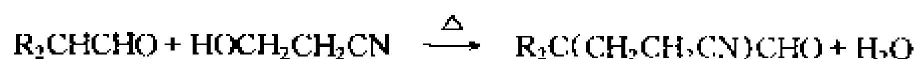


此反应为亲核加成，可视为 Michael 加成的一个特例[2]（参见 Michael 加成词条）。该反应机理可表示如下：



能发生本反应的含活泼氢的化合物有：烃、卤代烃、水、醇、酚、硫化氢、硫醇、氨、胺、醛、酮、脂肪族硝基化合物、乙酰乙酸乙酯及丙二酸二乙酯型的衍生物。当底物含有多个活泼氢原子时，常可导入多个氰乙基[3,4]。反应在碱性催化剂存在下进行，常用的催化剂是：碱金属氧化物、氢氧化物、氢化物、氨基化合物及单质金属。季铵碱（如氢氧化三甲基苄基铵）尤为有效。当底物是含活泼亚甲基化合物时，三乙胺亦有良好的催化效果[4]。芳胺则需用酸性催化剂。反应一般不用溶剂或使用惰性溶剂，如苯、1，4－二氧六环等。反应多在常温下进行。

氰乙醇与含有 α－氢原子的醛、酮共热亦可生成氰乙基化产物。例如：



氰乙基化反应的主要副反应是丙烯腈的聚合，但小心控制反应条件，仍可得到较好的产率。此反应主要用于合成氰乙基化物。

〔1〕 March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New Yory: McGraw－Hill Inc, 1977.679

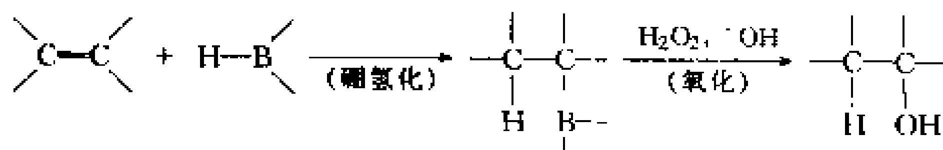
〔2〕 Bergmann E D, et al. Organic Reactions Vol 10. New York: John Wiley & Sons Inc, 1959.179

〔3〕 恽魁宏等．高等有机化学．北京：高等教育出版社，1988.237～238

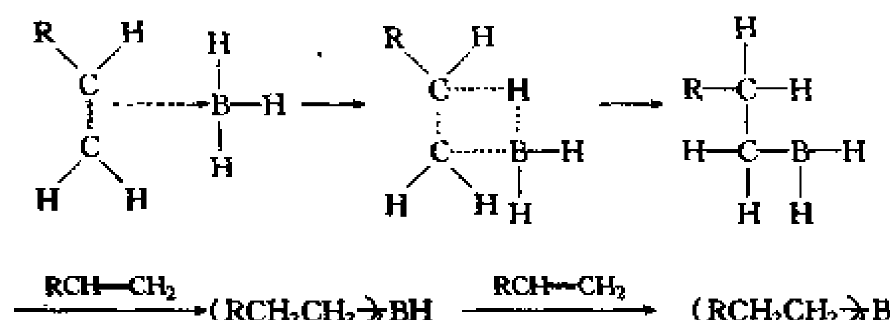
〔4〕 Bruson H A. Organic Reactions Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1949.79～135

(21) 硼氢化－氧化反应 hydroboration－oxidation reaction

烯烃与硼烷加成生成烃基硼烷，进而用过氧化氢的碱性水溶液氧化分解生成醇的反应，称为硼氢化－氧化反应[1～5]。

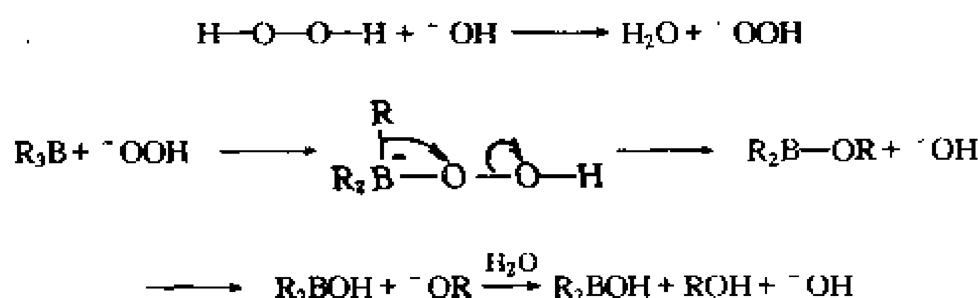


硼氢化一步按顺式加成进行。当底物为不对称烯烃时，加成总是按反Markovnikov规则进行。反应中B—H键的断裂和C—B键的形成可能经由四中心的环状过渡态协同发生，无碳正离子中间体形成。此步机理可表示如下[6]：



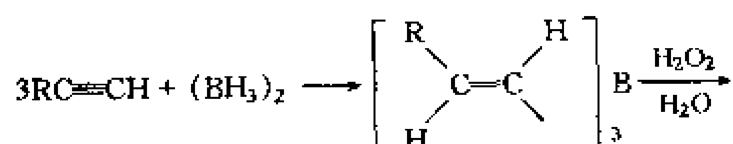
$$\xrightarrow{RCH=CH_2} (RCH_2CH_2)_2BH \xrightarrow{RCH=CH_2} (RCH_2CH_2)_3B$$

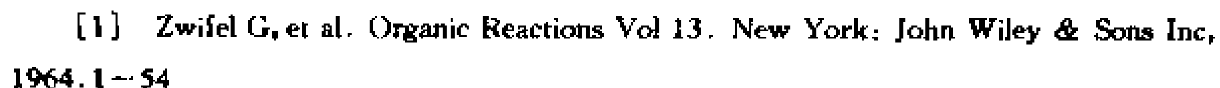
氧化成醇的步骤可能包括1,2-迁移[6]：



反应的最终产物相当于水与烯烃双键的反Markovnikov加成。硼氢化以醚为溶剂，经常使用四氢呋喃、二甘醇二甲醚。硼氢化试剂常用乙硼烷。近年来发现多种具有特殊性能的硼氢化试剂，如双-3-甲基-2-丁硼烷[7]、9-硼二环[3.3.1]壬烷[8](9-BBN)，两者均具有定域选择性硼氢化的性能。例如，4-乙烯基环己烯使用双-3-甲基-2-丁硼烷为硼氢化试剂，反应选择性地发生在乙烯基的双键上。氧化阶段除用碱性过氧化氢外，还可用氧气将烃基硼烷氧化成硼酸酯，再水解生成醇。以氧化三甲胺为氧化剂，醇的产率往往高于过氧化氢法[9]。烃基硼烷经重铬酸钾-硫酸溶液氧化生成酮，为烯烃氧化成酮提供了简便的方法。三烷基硼烷在二甘醇二甲醚和羧酸中可还原为烷烃，成为碳碳双键非催化氢化的还原方法。

炔烃亦进行类似的硼氢化-氧化反应，硼氢化速率较烯烃快。例如：





$$\left[\begin{array}{c} R\quad\quad H \\ C{=}C \\ H\quad\quad OH \end{array}\right] \longrightarrow RCH_2CHO$$

[1] Zwifel G, et al. Organic Reactions Vol 13. New York: John Wiley & Sons Inc, 1964.1－54

[2] 左桂权等译．有机化学，1980，1:47

[3] 同[2]，1980，3:77

[4] 同[2]，1980，4:66

[5] 莫里森 R T 等著．有机化学 上册．复旦大学化学系有机化学教研室译．北京：科学出版社，1980.416

[6] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. London: Longman, 1973.114

[7] Brown H C, et al. J Amer Chem Soc, 1961, 83:486

[8] Knights E F, et al. ibid, 1968, 90:5281

[9] Kabalka G W, et al. J Org Chem, 1975, 40:1776

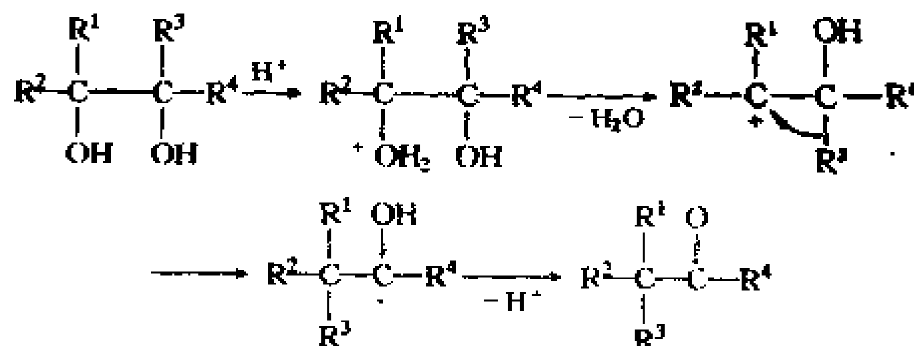
(22) 频哪醇重排 pinacol rearrangement

邻二醇在酸的催化作用下，发生分子内重排生成酮(或醛)的反应称为频哪醇重排[1,2]。此名称源于四甲基乙二醇(俗名频哪醇)重排生成甲基叔丁基酮(俗名频哪酮)的反应，因而亦有频哪醇－频哪酮重排之称。

$$R^2\text{—}\underset{OH}{\overset{R^1}{C}}\text{—}\underset{OH}{\overset{R^3}{C}}\text{—}R^4 \xrightarrow{H^+} R^2\text{—}\underset{R^3}{\overset{R^1}{C}}\text{—}\underset{O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}\text{—}R^4$$

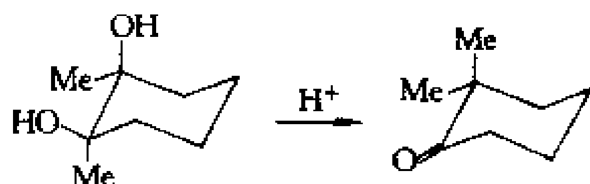
R^1，R^2，R^3，R^4 可为氢、烷基或芳基

反应机理可表示为：

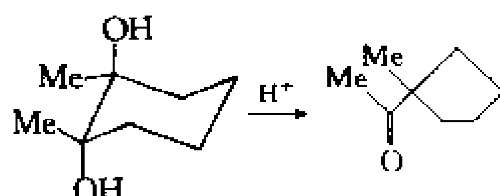


$$\longrightarrow R^2\text{—}\underset{R^3}{\overset{R^1}{C}}\text{—}\overset{OH}{\overset{+}{C}}\text{—}R^4 \xrightarrow{-H^+} R^2\text{—}\underset{R^3}{\overset{R^1}{C}}\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}R^4$$

此反应为 1,2－亲核重排。碳正离子的形成与基团的迁移是一个协同过程，迁移基团和离去基处于反式位置[3]。例如：

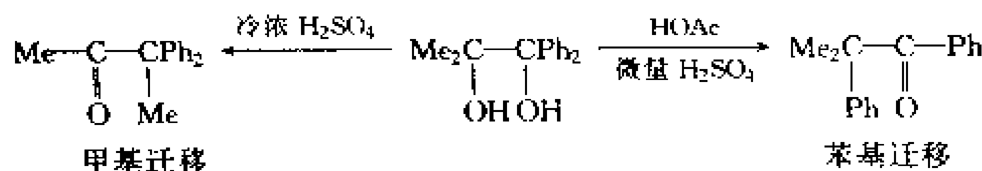


此重排以三取代或四取代的邻二醇为最常见。脂环族邻叔二醇发生重排时，常生成扩环或缩环的产物（有时环保持不变）。例如：



经常使用的催化剂为硫酸、盐酸、磷酸、碘乙酸、无水氯化锌－乙酐等。

不对称邻二醇的重排产物主要取决于[4]三个因素。①羟基失去的难易。与供电基相连的碳原子上的羟基易与质子形成锌盐，且失去水后生成的碳正离子也较稳定，因此，失去羟基难易与羟基所连碳原子上基团供电性顺序一致，即对甲氧基苯基＞苯基＞烷基＞氢。②迁移基团的性质和迁移倾向。在空间位阻不大时，其迁移倾向与其亲核性一致，苯基＞叔丁基＞乙基＞甲基＞氢。β－碳原子上均为芳基时，对甲氧基苯基＞对甲苯基＞间甲苯基＞间甲氧基苯基＞苯基＞对氯苯基＞邻甲氧基苯基＞间氯苯基。③反应条件。反应条件不同将生成不同的重排产物[5]。例如：



当邻二醇至少有一个 R 为 H 时，低温、弱酸等温和条件有利于成醛重排。

与本重排类似且在有机合成中较重要的反应有：β－氨基醇与亚硝酸作用或 β－卤代醇经银盐处理生成酮；环氧化物在 Lewis 酸作用下，生成羰基化合物；芳香族 α－二酮在碱作用下生成 α－羟基酸等。本重排在有机合成中主要用于制备醛和酮，特别是合成某些用其它方法难以得到的含季碳原子的化合物。

[1] Bartok M, et al. in: Patai. The Chemistry of Functional Groups. New York: Supplement E, Wiley, 1980. 722－732

[2] 马奇 J 著．高等有机化学 下册．陶慎熹译．北京：高等教育出版社，1990. 284

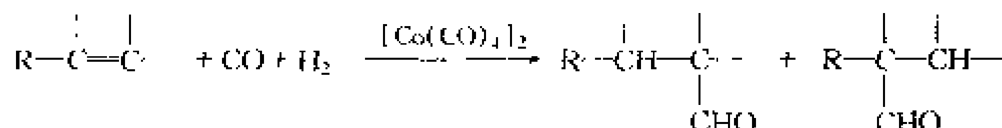
[3] 杜汝励．分子重排反应．北京：人民教育出版社，1981. 14－21

[4] 顾可权,林吉文编著. 有机合成化学. 上海:上海科学技术出版社,1987. 406～407

[5] 俞凌翀. 基础理论有机化学. 北京:人民教育出版社,1981. 355～356

〔23〕**羰基合成** oxo synthesis

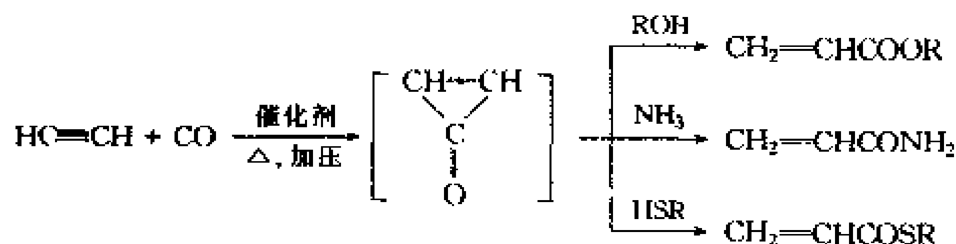
烯烃与一氧化碳、氢气在羰基钴等一类催化剂作用下,发生酰基化反应,生成比原来烯烃多一个碳原子的醛的反应称为羰基合成[1,2]。



由于CO可加成在双键的任何一个碳原子上,故产物为醛的两种异构体。通常甲酰基导入位阻较小的双键碳原子上。

烯烃的反应性与烯烃结构的关系是:直链端烯>直链内烯>支链端烯。环烯烃的反应速率为:$C_5>C_6>C_7>C_8$。反应常用的催化剂还有铁、铑、铱、镍、钯等过渡金属的化合物,它们均具有较低的氧化态和含有CO配位体,从而显示出独特的催化性能。不同的催化剂对产物有一定影响。例如共轭二烯烃以铑为催化剂生成二醛,用钴催化时则生成一个双键被还原的饱和醛[1]。反应一般在20～30MPa压力下进行。提高氢气分压能加速反应;提高一氧化碳分压则有助于生成高产率的直链异构体。反应温度通常为100～120℃。温度高支链醛增多。常用溶剂为醇、醛、脂肪烃、芳香烃、羧酸、醚等。溶剂极性增强使反应加速。反应体系中加入少量有机碱如吡啶、喹啉或苯基膦、亚磷酸三苯酯均有助于提高产率。

叁键化合物也发生类似的反应,但需要比烯烃更剧烈的条件且产率较低[3]。然而有价值之处是:内炔的甲酰化能提供*E*型烯烃的立体定向合成。乙炔在镍(或羰基镍)催化作用下与一氧化碳生成不稳定的丙烯酮中间体,它与含活泼氢的化合物作用生成多种有用的羰基化产物。



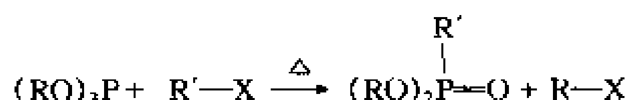
[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 722

[2] Baker R. Chem Rev, 1973, 73:487

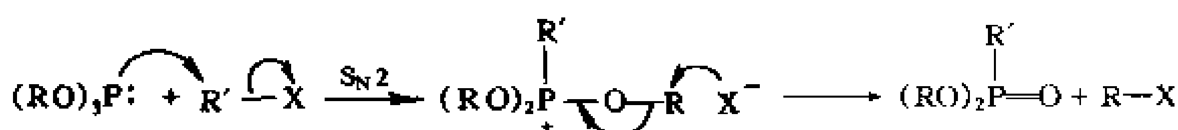
[3] 黄宪等．有机合成化学．北京：化学工业出版社，1983，359

(24) Arbuzov 反应

亚磷酸三烷基酯与卤化物作用，生成烷基膦酸二烷基酯和一个新的卤代烷的反应，称为 Arbuzov 反应，亦称为 Arbuzov 重排[1,2]：



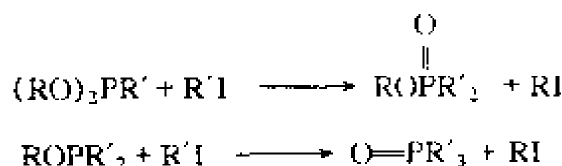
亚磷酸三烷基酯与卤代烷反应，首先生成不稳定的中间体鏻盐化合物，然后脱去一个新的卤代烷生成烷基膦酸二烷基酯。其反应机理可表示如下[3]：



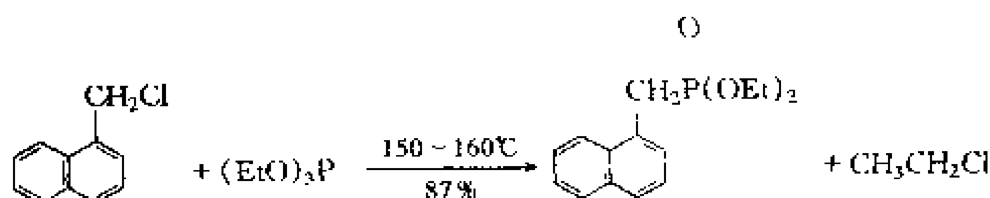
卤代烷进行 Arbuzov 反应时，其活性次序为：R—I＞R—Br＞R—Cl。除卤代烷外，四氯化碳、α－卤代醚、α－卤代酸酯以及磺酸酯等均可发生此反应。杂环卤化物、卤代酰胺等亦可发生该反应。由于该反应一般按 S_N2 机理进行，所以卤化物的活性次序为：$RCOX > RCH_2X > R_2CHX \gg R_3CX$。

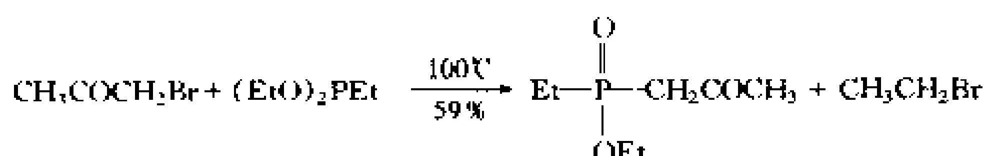
当亚磷酸三烷基酯中的三个烷基不同时，一般先脱去含碳数最少的基团。Arbuzov反应一般不使用催化剂，但个别的反应可被催化剂催化，如卤化镍及铜粉等常被用做 Arbuzov 反应的催化剂。亚磷酸三烷基酯与碘代烷的反应也可在光的作用下进行。该反应一般不使用溶剂，溶剂的使用只是为更好地控制反应。

含有 ＞P—OR 基的化合物都可进行相似的重排反应。例如：



Arbuzov 反应是制备含有 C—P 键的有机磷化合物的一个重要方法。例如：





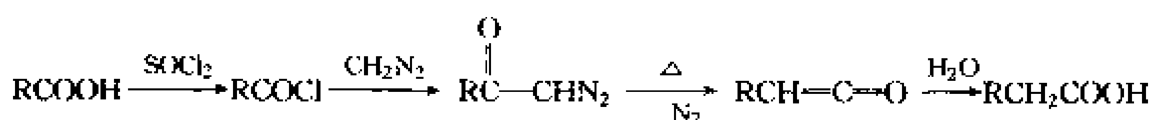
[1] 陈茹玉等．有机磷化学．北京：高等教育出版社，1987．98－100

[2] 杜汝励．分子重排反应．北京：人民教育出版社，1981．61～65

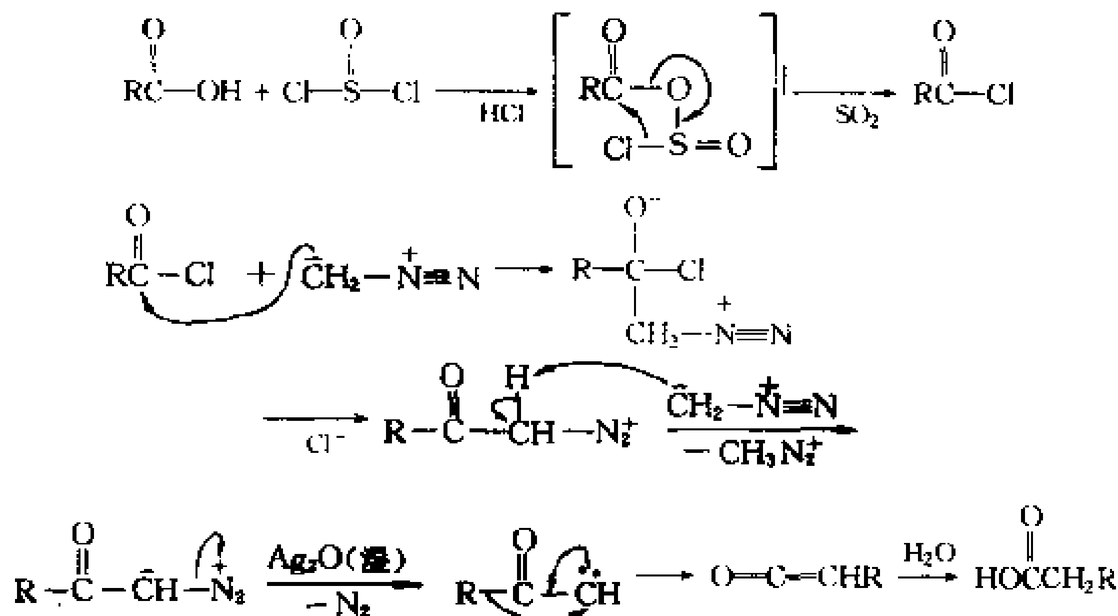
[3] Bhattacharya A K, et al. Chem Rev, 1981, 81: 415～430

(25) Arndt－Eistert 反应

由羧酸(脂肪的、脂环的、芳香的或杂环的)经酰氯与过量重氮甲烷作用，所得重氮酮经进一步反应生成烯酮，后者再水解得到多一个碳原子的羧酸，这一系列反应称为 Arndt－Eistert 反应[1]。

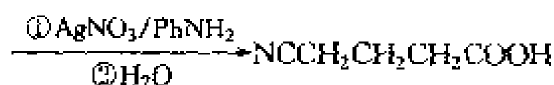


在此反应中，重氮酮经加热、光照或在催化剂(如 Ag_2O 等)作用下放氮生成酮碳烯，后者经 Wolff 重排生成烯酮(参见 Wolff 重排词条)，它是 Arndt－Eistert 反应的关键步骤[2,3]。Arndt－Eistert 反应机理可表示如下[4]：

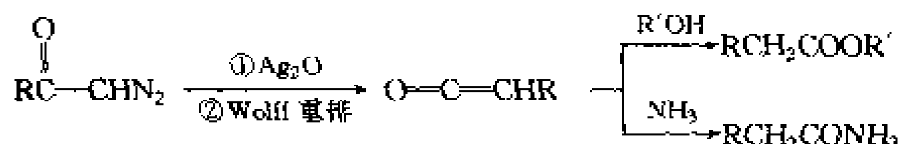


对于不能形成酰氯的羧酸，可在二环己基碳二亚胺(DCC)存在下，直接与重氮甲烷作用制备重氮酮，然后进一步反应得到多一个碳原子的羧酸[5]。例如：

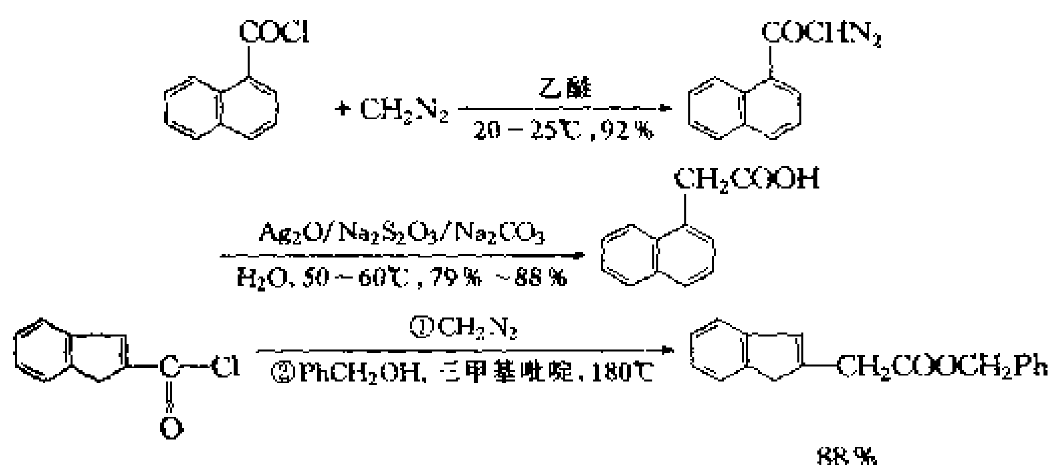




在氧化银存在下，重氮酮经烯酮与醇或氨反应分别生成酯或酰胺。



该反应是将羧酸转变成为增加一个碳原子的羧酸及其衍生物的良好方法，广泛用于脂肪、芳香和杂环羧酸及其衍生物的合成，产率一般是 50%～80%。例如：



[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985.974～976

[2] Meier H, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1975, 14:32～43

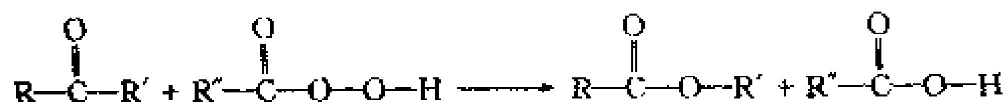
[3] 金寄春．重排反应．北京:高等教育出版社，1990.99～105

[4] Orchin M. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980.341～342

[5] Hodson D, et al. J Chem Soc, 1970:971～976

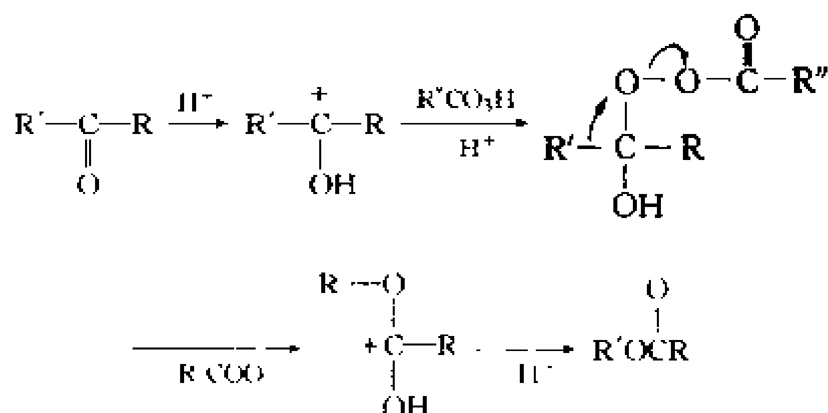
(26) Baeyer－Villiger 氧化

酮被过氧酸或其它过氧化物氧化生成酯的反应，称为 Baeyer－Villiger 氧化。

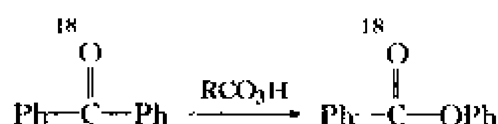


该反应涉及一个基团从碳原子向氧原子的迁移，因而又称为 Baeyer－Villiger 重排[1]。

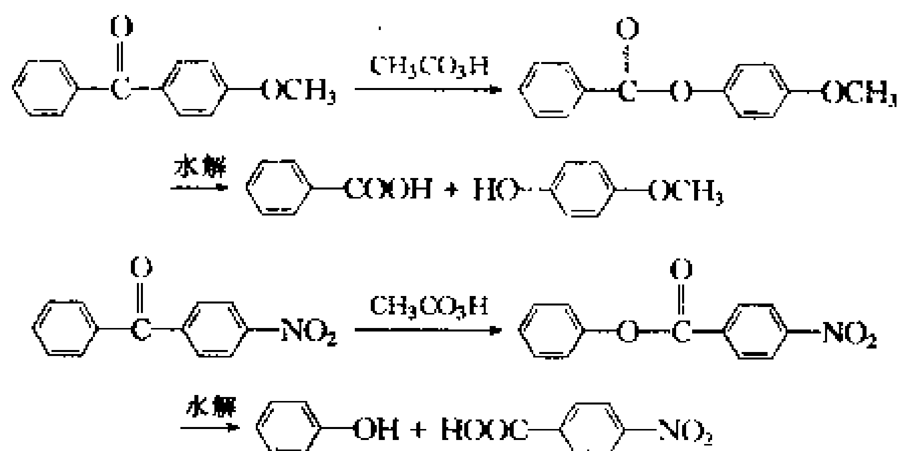
Baeyer－Villiger 氧化的反应机理可表示为[2]：



该机理已被^{18}O标记的二苯甲酮的重排反应所证实。



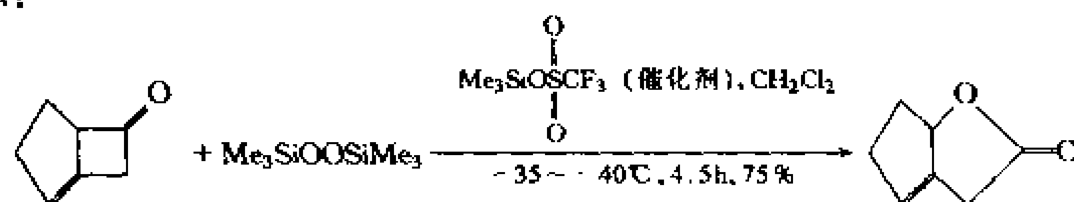
氧化过程基团的迁移与离去基团的离去协同进行。基团的迁移是控制反应速率的步骤。基团迁移的优先次序是：叔烷基＞仲烷基＞环己基＞苄基＞苯基＞伯烷基＞甲基。基团供电性愈大，愈有利于重排。例如：



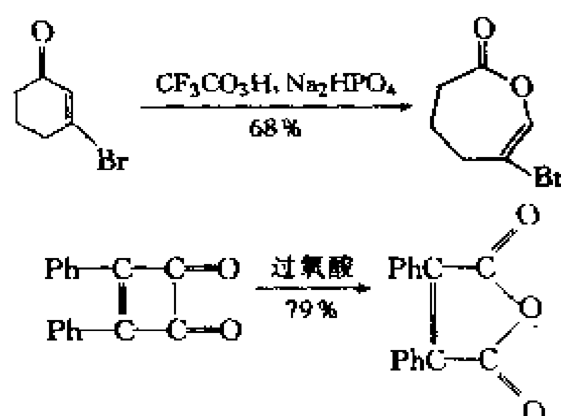
α－二酮进行该反应时生成酸酐，但可烯醇化的β－二酮不能反应。醛在进行该反应时，一般生成羧酸，很少生成甲酸酯。在该反应中，迁移基团还具有构型保持的立体化学特征。

氧化时所用的氧化剂为氧化能力较强的有机过氧酸，如过氧化苯甲酸、间氯过氧化苯甲酸、过氧乙酸及过氧化三氟乙酸等。其中以过氧化三氟乙酸最常用，它具有反应迅速，产品易纯化且产率较高等优点；此场合一般加入Na_2HPO_4为缓冲剂，以避免CF_3CO_3H和产物发生酯交换反应。由于烯烃可

与过氧酸反应形成环氧化物，所以含有双键的羰基化合物在进行该反应时，也曾使用过氧化三甲硅基醚（$Me_3Si—O—O—SiMe_3$），以便使反应顺利进行[3]。例如：



Baeyer－Villiger 氧化条件温和，选择性强，广泛用于有机合成以制取酯，并可通过某些酯的水解制备一些较难得到的醇、酚或羧酸等。另外，利用 α－二酮还可得到酸酐。例如：



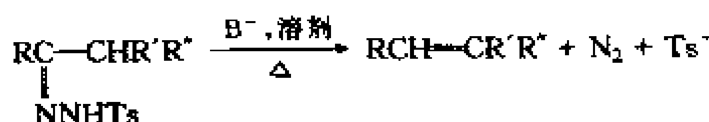
［1］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 990～991

［2］ 金寄春．重排反应．北京：高等教育出版社，1990．143～147

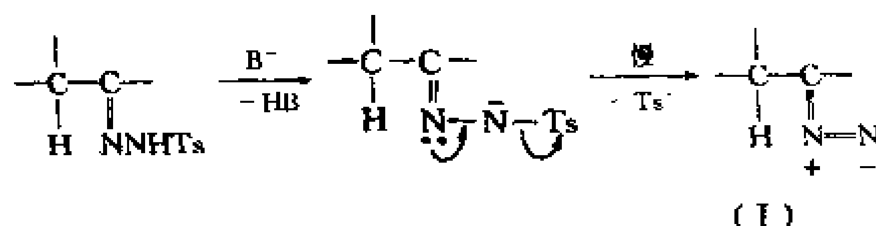
［3］ Suzuki M, et al. J Org Chem, 1982, 47: 902～904

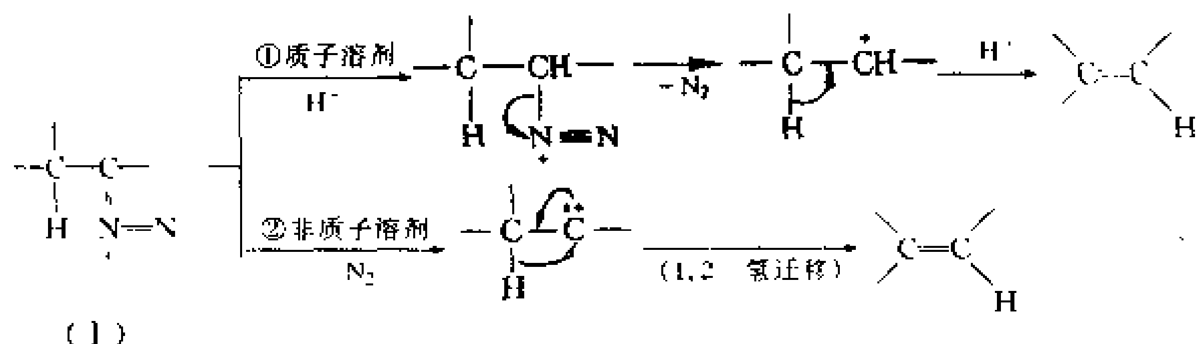
（27）Bamford－Stevens 反应

由醛或酮所形成的对甲苯磺酰腙，在溶剂中与强碱作用，分解为烯烃的反应称为 Bamford－Stevens 反应。

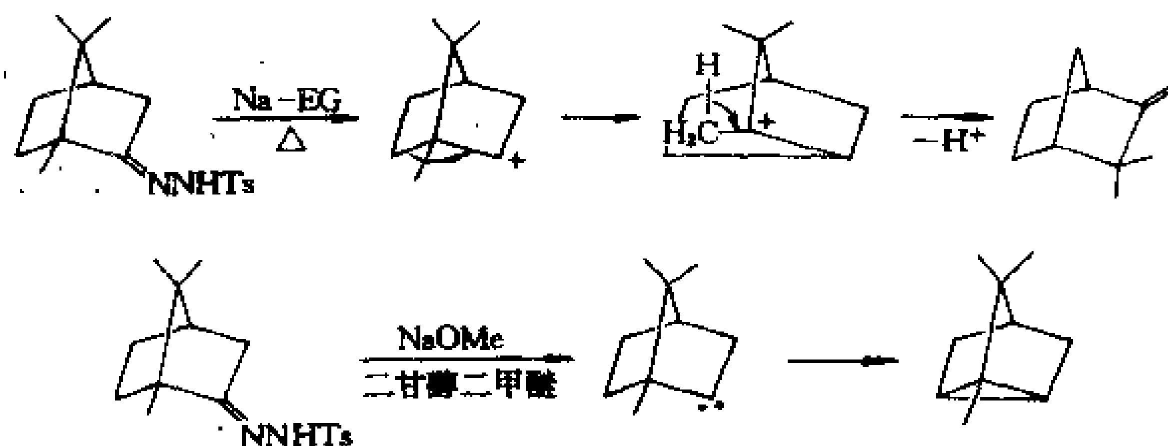


该反应机理可表示为[1,2]：

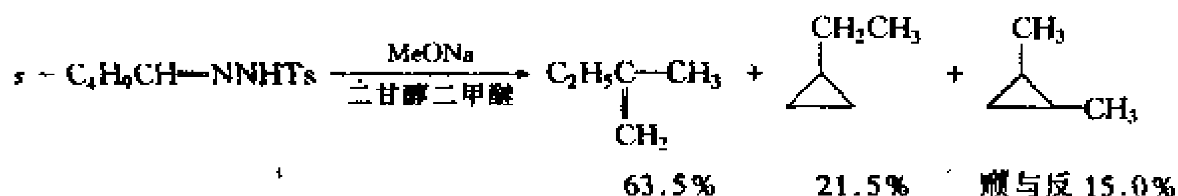




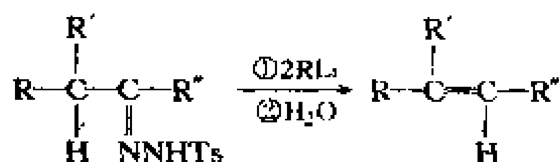
生成重氮化合物(Ⅰ)是反应控制步骤。该反应在质子溶剂[如乙二醇(EG)或二甘醇单醚等]中进行时，反应一般按正离子机理①进行；在非质子溶剂(如十氢化萘、N－甲基吡咯烷酮或二甘醇二甲醚等)中进行时，一般按碳烯机理②进行。底物相同而反应条件不同时，也可因反应机理不同而生成不同的产物。例如：



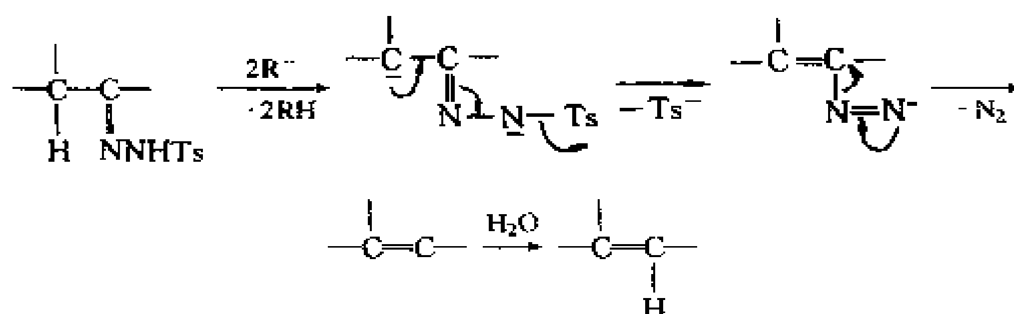
Bamford－Stevens 反应易发生重排，产物有时较复杂。例如：



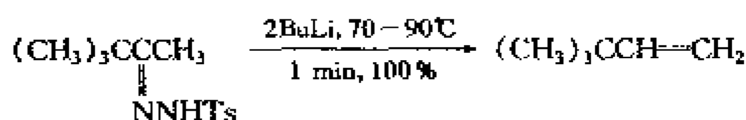
在有机合成中，使用更多的是 Shapiro 反应。对甲基苯磺酰腙与至少两摩尔的烷基锂作用，生成烯烃的反应称为 Shapiro 反应。



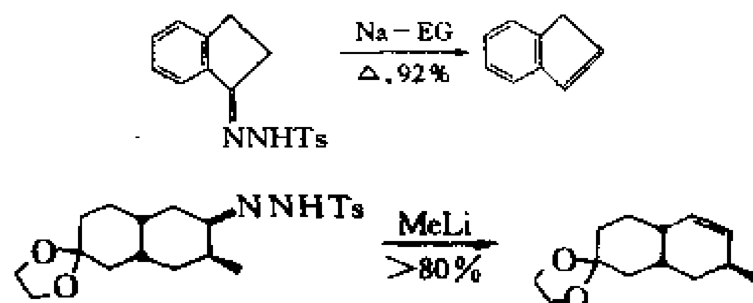
反应机理可表示如下[1,2]：



该反应常在乙醚、己烷或1,4－丁二胺等溶剂中进行。其优点是收率高、副产物少。例如：



利用Bamford－Stevens反应和Shapiro反应，可从酮制备相应的烯烃。这与酮经还原反应，然后脱水制备烯烃的方法可互为补充。因为前者在碱性条件下进行，而后者要在酸性条件下进行。利用本反应合成烯烃时，主要得到取代基较少的烯烃。例如：



[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 910～912

[2] Shapiro R H. Organic Reactions Vol 23. New York: John Wiley & Sons, 1976. 405～505

(28) Bart 反应

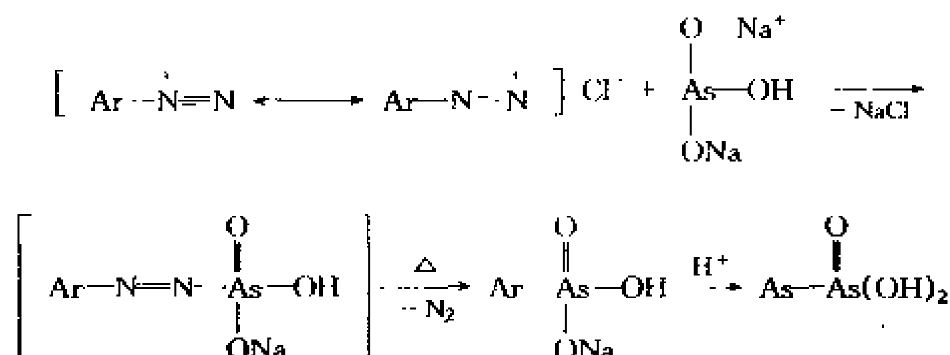
芳香族伯胺重氮盐与含砷化合物作用，制备芳香族胂酸、亚胂酸或氧胂的反应，称为Bart反应[1,2]。



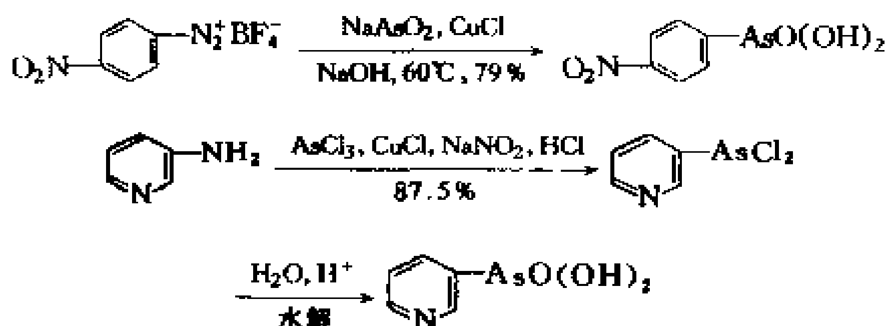




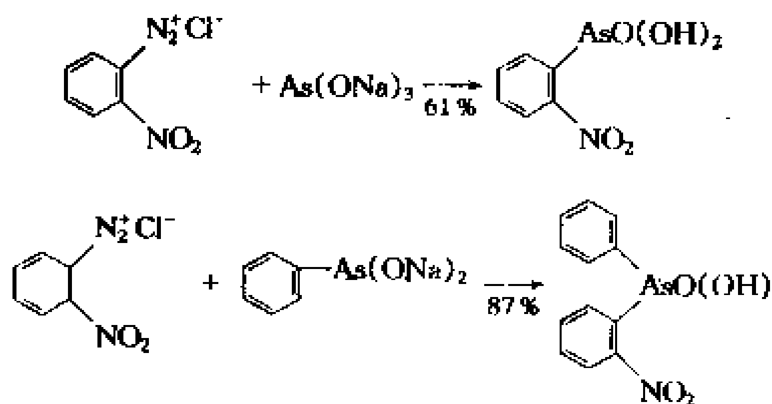
以芳香族伯胺重氮盐与亚砷酸钠的反应为例，该反应的机理可表示如下：



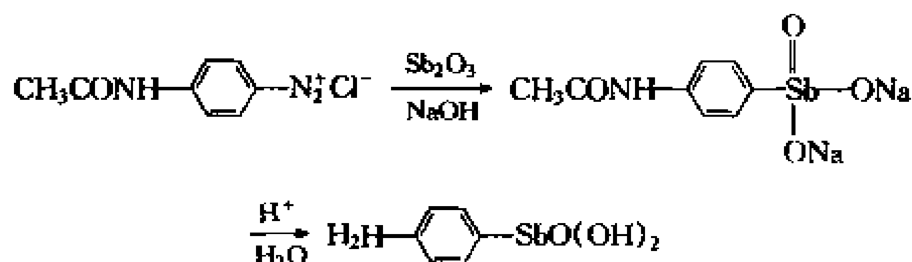
铜、银、镍及钴等或其盐对该反应有催化作用。对 Bart 反应的一种改进方法是，将芳香族伯胺重氮盐首先与氟硼酸(HBF_4)作用，生成较稳定的氟硼酸重氮盐($ArN_2^+BF_4^-$)，然后再进行该反应，这样既可提高产率，又能减少副产物的生成。Bart 反应的另一种改进方法是，在三氯化砷($AsCl_3$)存在下进行芳香族伯胺的重氮化，直接得到相应的芳砷酸，该法的收率也很高。例如：



Bart 反应广泛用于有机砷试剂的制备。例如：



使用与 Bart 反应类似的方法，也可制备芳香族膦酸等。例如：

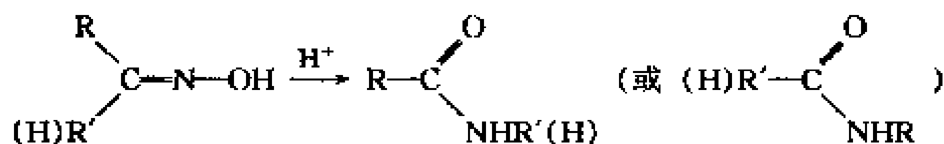


[1] 顾可权编著．重要有机化学反应．第2版．上海：上海科学技术出版社，1983.21～23

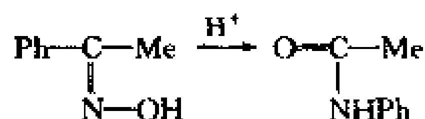
[2] 王葆仁著．有机合成反应　下册．北京：科学出版社，1985.751～754

(29) Beckmann 重排

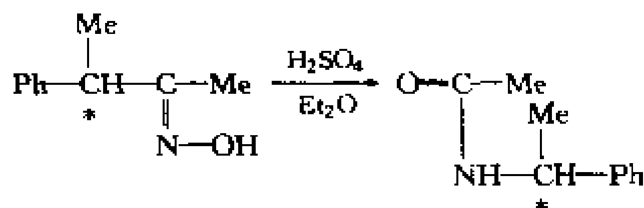
醛肟或酮肟在酸性试剂（如 H_2SO_4，HCl，P_2O_5，$POCl_3$，$SOCl_2$，SO_2Cl_2，$PhSO_2Cl$，$p-MeC_6H_4SO_2Cl$，Ac_2O，PPA 等）作用下转变为酰胺的重排称为 Beckmann 重排[1,2]。



该反应的立体化学特征是反式重排，羟基优先与处于反位上的基团发生交换：

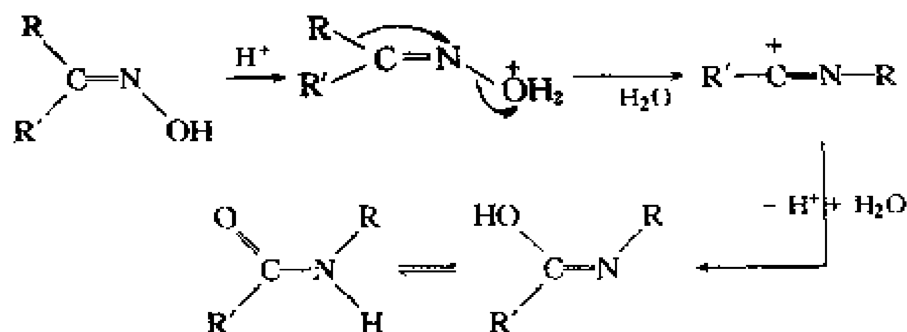


迁移基团的中心原子为手性碳原子时，其构型保持不变[3]：



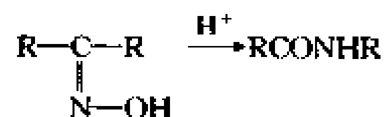
光学纯度 99.6%

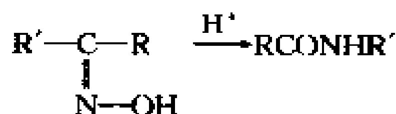
反应机理可表示如下[4]：

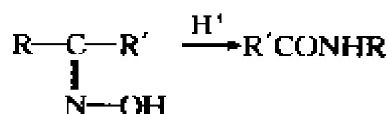


肟分子内部 N—O 键的异裂与反位基团的迁移协同进行，再经水解与互变异构生成稳定的酰胺。

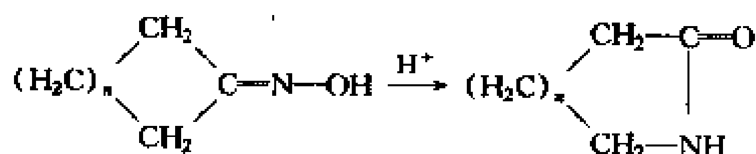
单酮肟重排仅能得到一种取代酰胺；混酮肟则可能生成两种取代酰胺的混合物：



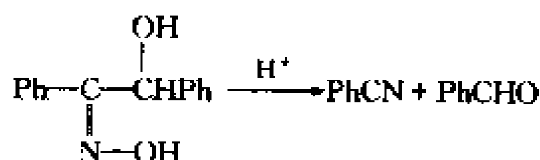




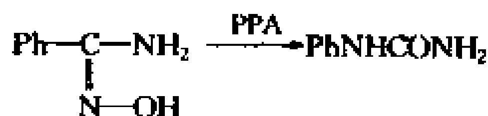
环酮肟重排得到内酰胺：



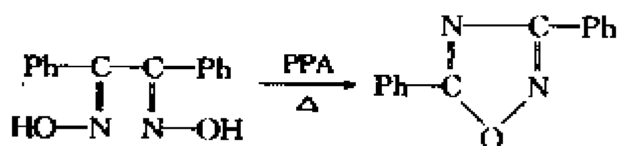
某些在 α 位有氨基、羟基、羰基或醚基的酮肟，重排时将导致碳碳键的断裂(称为 Beckmann 裂解)生成腈、芳醛或芳酸。例如：



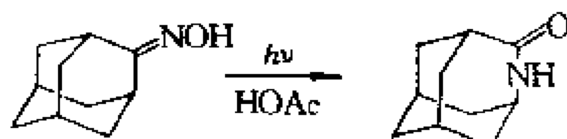
若氨基直接与碳氮双键相连，则生成取代脲：



二酮肟重排可得到噁二唑衍生物：



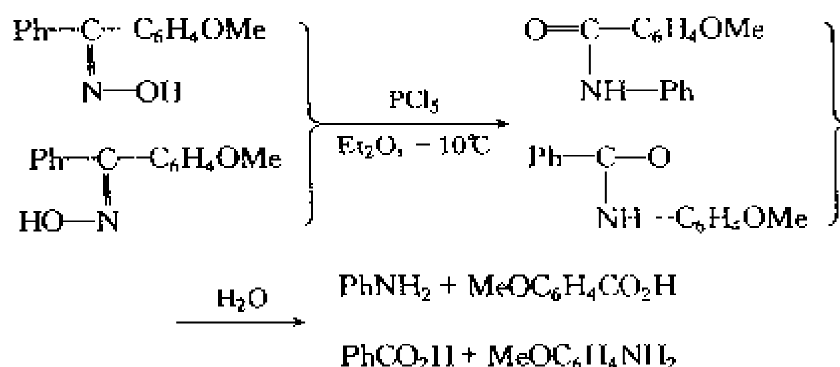
酮肟也可在光催化下重排：



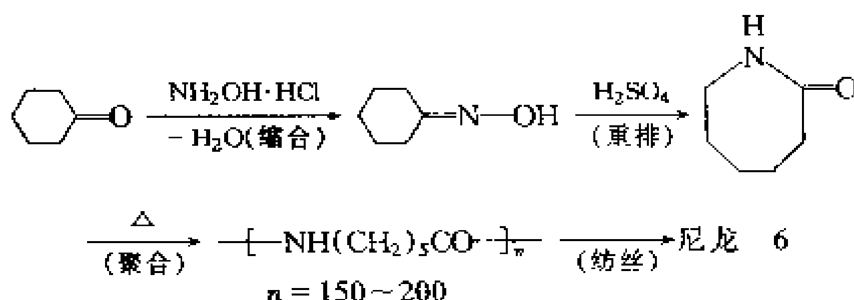
醛肟重排有时使生成的酰胺进一步脱水生成腈。

通常，溶剂极性增强、反应介质酸度提高均有助于加速 Beckmann 重排。

通过分析重排后的水解产物，可以确定两种酮肟异构体的结构。例如：



在有机合成中，本重排常用于制备取代酰胺、伯胺和氨基酸等。[5]例如：



[1] Donaruma L G, et al. Organic Reactions Vol 11. New York: John Wiley & Sons Inc, 1960. 1～156

[2] Crow G R. Tetrahedron, 1981, 37: 1283

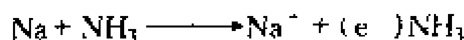
[3] 俞凌翀.基础理论有机化学.北京:人民教育出版社,1981.366

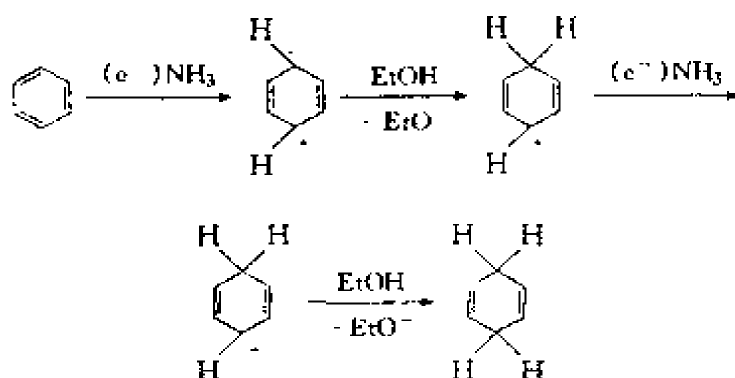
[4] Smith P A S. Molecular Rearrangements Vol 1. New York: Interscience, 1963. 483～507

[5] 顾可权编著.重要有机化学反应.第2版.上海:上海科学技术出版社,1984. 317

(30) Birch 还原

碱金属的液氨溶液与质子给予体醇组成的混合物进行的还原称为 Birch 还原[1,2]。有效还原剂为由碱金属与液氨作用形成的具有强还原能力的溶剂化电子，它可将芳烃部分氢化生成 1,4－二氢化物。以苯为例，其还原机理可表示如下：

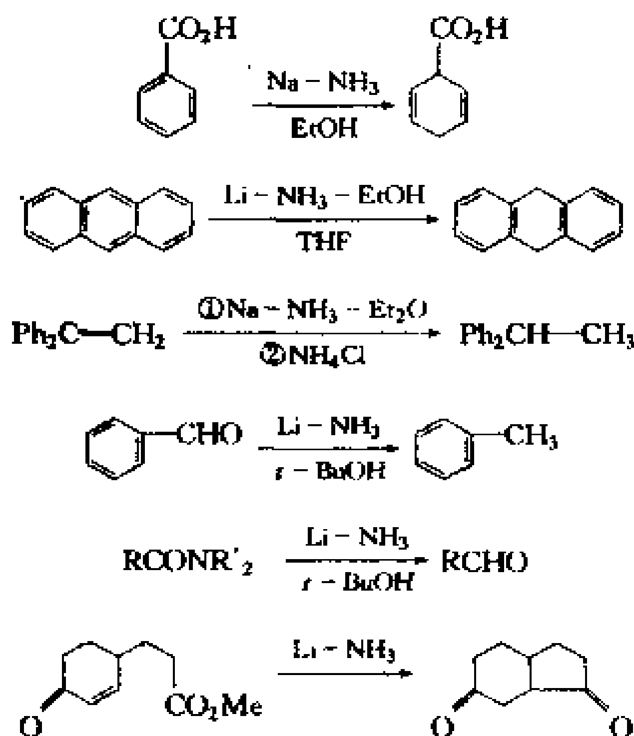


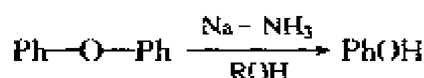


芳环上有吸电基时，增强芳环的亲电性，使反应加速，且产物以 1,4－二氢化物为主；芳环上有供电基时，所起的作用相反，且产物以 2,5－二氢化物为主[3]。空间体积大的取代基，由于自由基负离子溶剂化作用所致的空间干扰将使反应速率降低[4]。

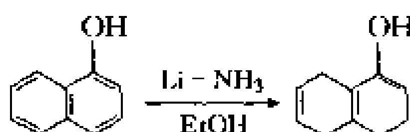
液氨应经汽化提纯以除去铁盐，否则即使少量铁盐及其它杂质也将促进金属氨化物的生成，从而抑制碱金属的还原作用。加入乙醚、叔丁醇、THF、苯胺、1,4－二氧六环或 HMPA 等辅助溶剂可增加反应物的溶解度，使反应加速。

此反应主要用于苯环、稠环的部分氢化，碳碳不饱和键、羰基、酰胺基等的还原，以及还原环化和氢解等。例如：

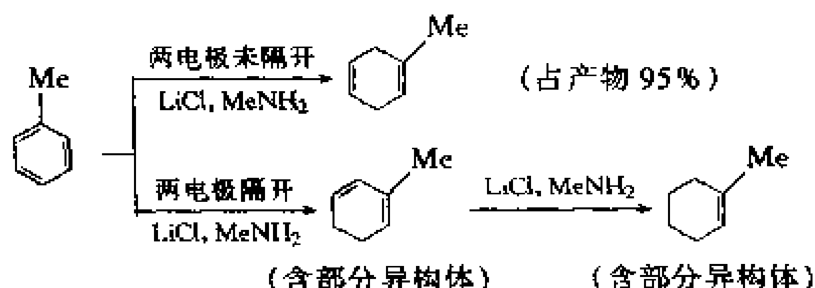




当萘环上有烷基或羟基等取代基时，还原选择性地发生于另一环：



Benkeser 还原法对此反应做了改进。该法使用锂与低相对分子质量的烷基胺(乙胺、丙胺、乙二胺等)作为还原剂。所发生的反应与 Birch 还原相似，还原范围也大致相同，差别在于锂的活性与还原电势均较高，从而具有更强的还原能力。本法通常在氮气或其它惰性气体中进行，也可将被还原物与氯化锂溶于胺中，经电解于负极产生锂，使其发生还原反应[5]。此时应注意正负两电极是否以隔膜相隔开。隔开与未隔开将导致生成不同的产物[6]：



[1] Caine D. Organic Reactions, Vol 23. New York: John Wiley & Sons Inc, 1976.1

[2] Birth A J. J Chem Soc, 1944:430

[3] 朱淬砺.药物合成反应.北京:人民卫生出版社,1982.253

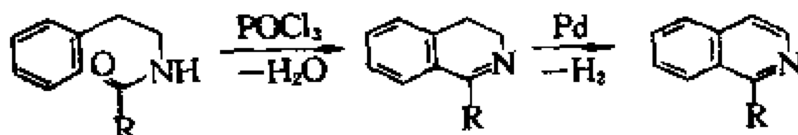
[4] Krapcho A P. J Amer Chem Soc, 1959, 81: 3658

[5] Benkeser R A. J Org Chem, 1969, 34: 3970

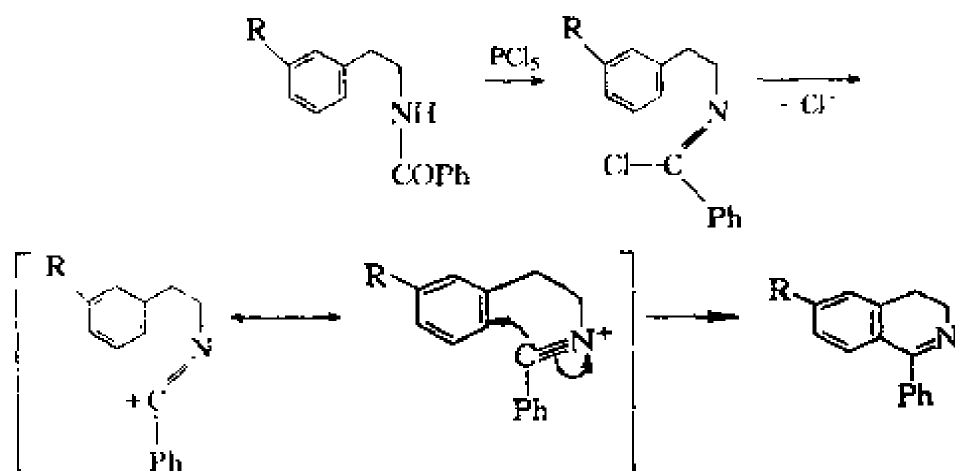
[6] House H O 著.现代合成反应.花文廷等译.北京:北京大学出版社,1985.149

(31) Bischler－Napieralski 合成

N－酰基－β－苯乙胺与 $POCl_3$，PCl_5，P_2O_5，$ZnCl_2$，$AlCl_3$，$FeCl_3$ 等缩合剂共热发生分子内环化得到 3,4－二氢异喹啉类化合物，后者再经脱氢生成异喹啉类化合物的反应，称为 Bischler－Napieralski 合成[1,2]。

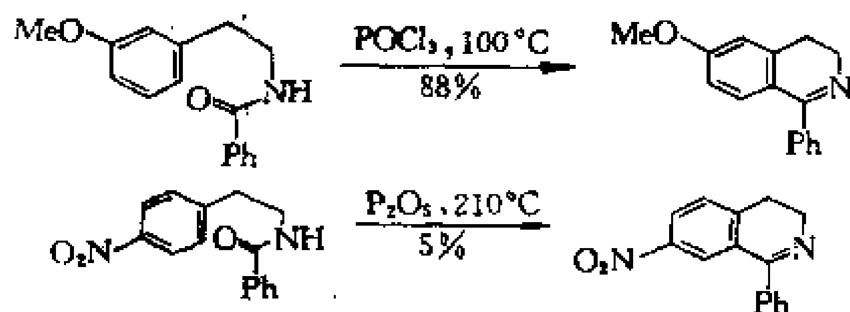


关于反应机理[3]，一般认为其环化阶段是经过氮鎓离子中间体 $ArCH_2CH_2\overset{+}{N}{=}CR$ 在分子内发生对芳环的亲电进攻。例如[4]：



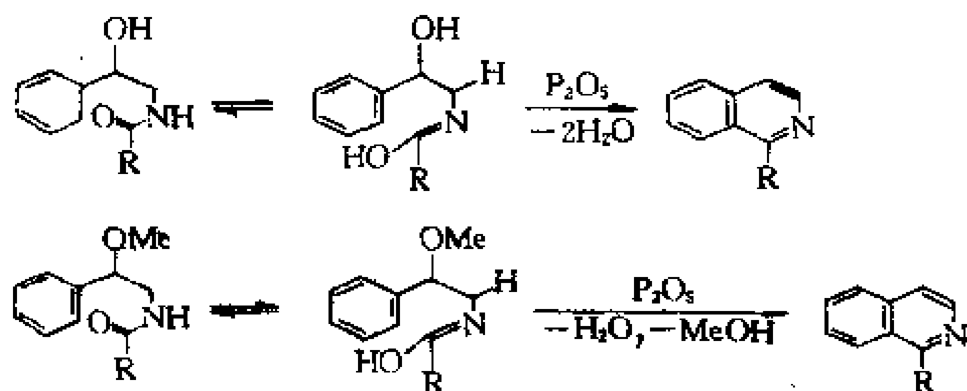
本合成的环化缩合常在甲苯、二甲苯、硝基苯、氯仿、四氢呋喃等惰性溶剂中，于无水条件下进行。脱氢阶段可用钯为催化剂或用高锰酸钾氧化。如底物酰胺用五氯化磷处理并将生成的亚氨基氯 $ArCH_2CH_2N{=}CR{-}Cl$ 分离，再经加热环化，则可得到较高产率的产物[5]。

由于环化是亲电试剂于分子内进攻芳环，因而芳环上有烷氧基等供电基时，易发生此反应且产率较高，而硝基等吸电基则起相反的作用[6]。例如：



本反应是合成异喹啉类化合物的简便方法，也可用于制备吡啶、菲啶等含氮六元杂环化合物，因此该反应在生物碱合成上应用较广。

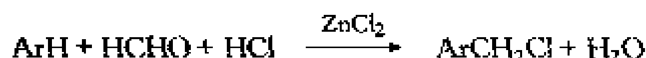
Pictet 改进法[7]是以 N－酰基氨甲基苯基甲醇类或其相应的醚类为底物，经与 P_2O_5 共热处理发生环化脱水(或同时脱醇)生成产物。



[1] Fodor G, et al. Tetrahedron, 1980, 36: 1279～1300
[2] 俞凌翀.有机化学中的人名反应.北京:科学出版社,1984.190～192
[3] Fodor G, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1972, 11: 919
[4] 赵雁来等编著.杂环化学导论.北京:高等教育出版社,1992.357
[5] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York:John Wiley & Sons Inc, 1985. 495
[6] 邢其毅等.基础有机化学 下册.北京:高等教育出版社,1984.1069
[7] Pictet A, et al. Ber, 1910, 43: 2384

(32) Blanc 氯甲基化反应

芳烃及其衍生物在 $ZnCl_2$ 存在下与氯甲基化试剂(甲醛和氯化氢)作用,芳环上引入氯甲基的反应称为 Blanc 氯甲基化反应[1]。



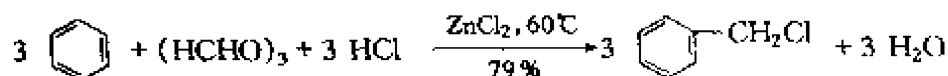
本反应的机理尚未确定。一般认为可能是芳烃首先与形成的羟甲基正离子发生亲电取代生成苄醇,然后再与 HCl 反应生成苄氯[2]:

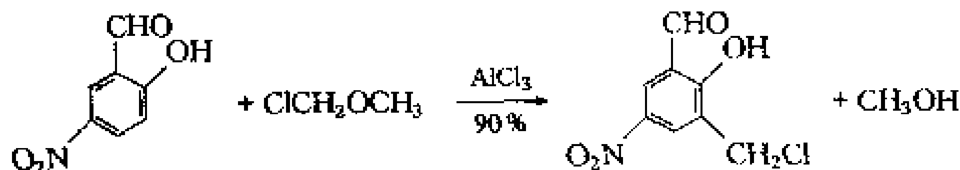






三聚甲醛－氯化氢、多聚甲醛－氯化氢、甲醛缩二甲醇－氯化氢或甲基氯、氯甲基醚等也是常用的氯甲基化试剂。盐酸、硫酸、磷酸、乙酸等质子酸,氯化铝、氯化锡等 Lewis 酸也是有效的催化剂[3,4]。例如:





芳环上有烷基、烷氧基等供电基时有利于反应的进行。但具有多个供电基的芳烃衍生物往往生成二氯甲基化的副产物。此时最好不加催化剂使反应缓慢进行,以抑制该副产物的生成。酚类、胺类化合物由于具有强供电基,极易发生此反应,此时若芳环上没有其它钝化基团,往往生成聚合物。因而通常在不加催化剂和降低反应温度的条件下进行,以得到正常产物[5]。芳环上有

卤原子、硝基、羧基等吸电基时会降低产率，甚至使反应不能进行。活性较小的化合物常用甲基氯甲基醚、二氯甲基醚或1-氯-4-(氯甲氧基)丁烷等进行氯甲基化[6,7]。

由于氯甲基在一定条件下可进一步转化为—CH_2OH，—CHO，—CH_2CN，—CH_2NH_2 及—CH_3 等基团，故此反应广泛应用于有机合成中。

氯甲基化的主要副产物是二芳基甲烷。加入 $AsCl_3$ 或 As_2O_3 可抑制它的生成。

[1] Belen'kii L I, et al. Russ Chem Rev, 1978, 46: 891~903

[2] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1 6th ed. Longman, 1973, 614

[3] Fuson R C. Organic Reactions Vol 1. New York: John Wiley & Sons Inc, 1942. 63

[4] Taylor L D, et al. J Org Chem, 1963, 28: 1713

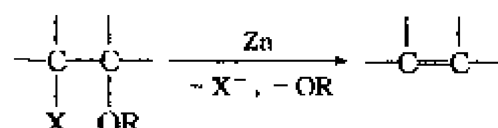
[5] 顾可权，林吉文编著. 有机合成化学. 上海：上海科学技术出版社，1987. 294

[6] Suzuki H. Bull Chem Soc, Japan, 1970, 43: 3299

[7] Olah G A, et al. Synthesis, 1974: 560

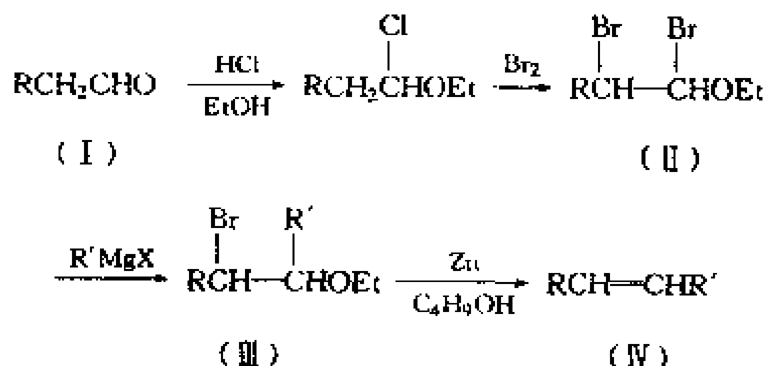
(33) Boord 烯烃合成

β-卤代醚在锌粉等作用下消除卤原子和烷氧基生成烯烃的反应称为 Boord 烯烃合成[1,2]。

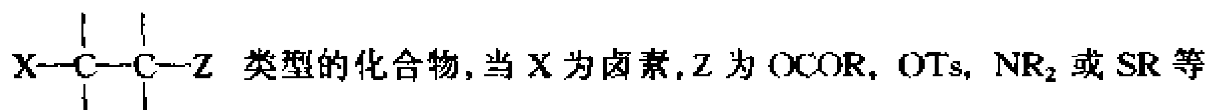


一般认为反应机理为 E1，而不是 E2[3]。也有人认为由于 ^-OR 为弱的离去基团，设想为 E1cB 机理[4]。

本反应通常首先将醛(Ⅰ)制成 α，β-二溴醚(Ⅱ)，经与 Grignard 试剂作用引入一个烷基，生成 α-烷基-β-溴代醚(Ⅲ)，再用锌粉(或镁、钠)脱除溴原子和乙氧基生成烯烃(Ⅳ)：



此反应的应用范围广泛且产率高。由于可确保生成的双键处于特定的位置，因而它是制备烯烃非常有用的方法[5]。除 β－卤代醚外，具有



类型的化合物，当 X 为卤素，Z 为 OCOR, OTs, NR_2 或 SR 等基团时也可发生该反应。Z 也可为 OH，但该场合 X 只能是溴或碘[4]。

进行此反应时，Grignard 试剂的用量以过量 10%～30% 为宜。用伯烷基卤化镁时，产率通常为 50%～80%，仲烷基卤化镁时的产率为 30%～50%，而用叔烷基卤化镁时则很难发生反应[6]。

[1] Crombie L. Quart Rev, 1952, 6: 131

[2] Cristol S J, et al. J Amer Chem Soc, 1959, 81: 1600

[3] House H O, et al. J Amer Chem Soc, 1958, 80: 182

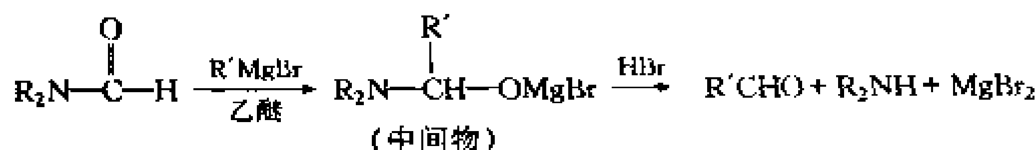
[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 925

[5] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 97

[6] 乌锡康等.有机人名反应集　第1册.北京:化学工业出版社,1984.131

(34) Bouveault 醛合成

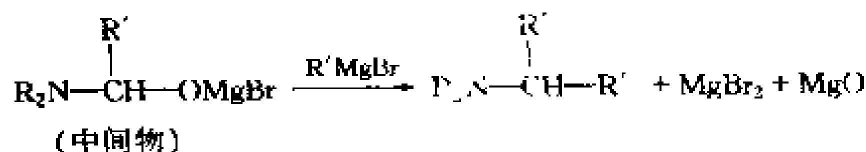
N,N－二取代甲酰胺与一分子 Grignard 试剂作用，生成醛类化合物的反应称为 Bouveault 醛合成[1,2]。



此反应的机理为 Grignard 试剂与 N,N－二取代甲酰胺中的羰基发生亲核加成生成中间物，然后分解生成醛。

该反应以乙醚为溶剂。生成的醛常用与亚硫酸氢钠形成加成产物的方法进行分离与提纯。

通常，Grignard 试剂的烃基越大，醛的产率越高。如果用两分子 Grignard 试剂，则上述中间物可能再与其反应生成叔胺：



本反应常用 N－甲基苯胺、N－乙基苯胺、二苯胺或哌啶的甲酰胺为底物。未取代的甲酰胺不发生反应。使用二烷基甲酰胺时，尤其容易生成叔胺和烃等副产物。随着烷基碳链的增长，其副产物相应减少。该反应醛的产率

约为 40%～80%[3]。

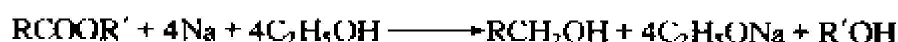
[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1985. 825

[2] Smith L I, et al. J Org Chem, 1941, 6: 437, 489

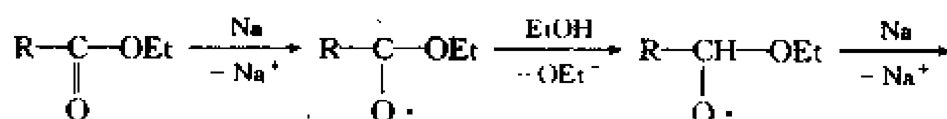
[3] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 584～585

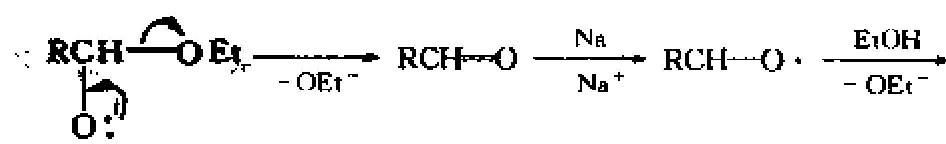
(35) Bouveault－Blanc 还原

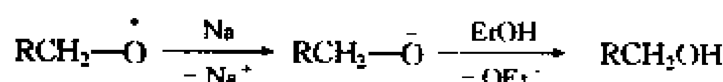
羧酸酯与金属钠和无水醇类作用，还原生成伯醇的反应称为 Bouveault－Blanc 还原[1,2]。



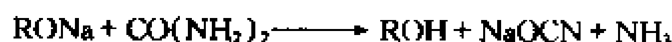
一般认为反应中金属钠提供电子，醇提供质子，酯经单电子还原生成负离子自由基，并按下列反应机理生成醇[2]：







此反应常用无水乙醇为溶剂，需在较高温度进行反应时可用正丁醇。反应副产物为醇钠，它可抑制主反应的进行，影响产率。为此，常于反应中加入少量酚、尿素或喹啉等使其转变为醇：

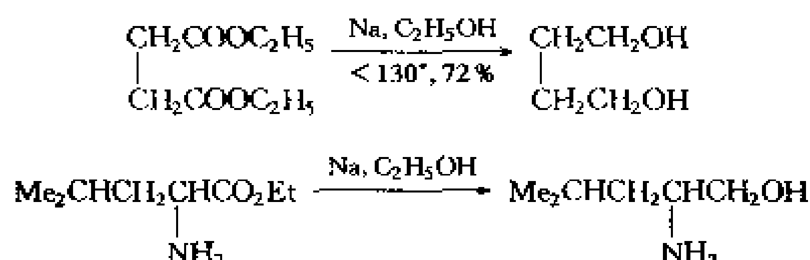


例如，将 β－苯丙酸乙酯和无水乙醇、苯酚及喹啉混合，并一次加入金属钠进行还原，产率可达 90%。

Bouveault－Blanc 还原操作简便，在 $LiAlH_4$ 还原剂发现前，是一种最常用的还原酯的方法。它适用于脂肪族羧酸酯的还原。例如，由月桂酸乙酯还原可得到产率为 75% 的月桂醇[3]。此还原尤其适合于由油脂制备长链饱和及不饱和醇，孤立的碳碳双键在还原中不受影响。例如：

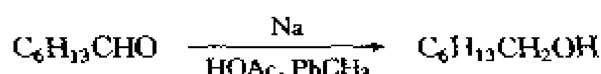


芳香酸酯虽也能用此法还原，但通常产率较低。此场合加入喹啉或四氢喹啉可提高产率[4]。脂肪族二元酸酯经此还原生成二元醇。氨基酸酯还原时，氨基可不受影响。例如：

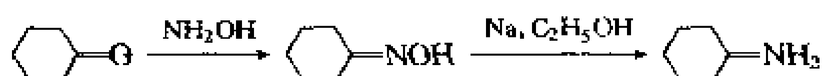


若羧酸酯的 α－碳原子为手性碳原子，在此反应中因温度较高会发生内消旋化。此时采用 Prins 改进法可保持该碳原子的构型。即改用 $Na-Et_2O-HOAc-NaOAc$ 的还原体系。该场合可在低于 0°C 进行还原，因而不致发生消旋化，而且产率往往很高[5]。

Bouveault－Blanc 还原还可用于还原醛和酮，例如：



也可用于将肟还原为相应的胺，因而该反应也是由羰基化合物制备胺的一种方法。例如[6]：



［1］ Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 177

［2］ 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第 2 版. 上海：上海科学技术出版社，1984. 586

［3］ 俞凌翀. 有机化学中的人名反应. 北京：科学出版社，1984. 465

［4］ Enz W. Helv Chem Acta, 1961, 44: 206

［5］ 李良助. 有机合成中的氧化还原反应. 北京：高等教育出版社，1989. 15

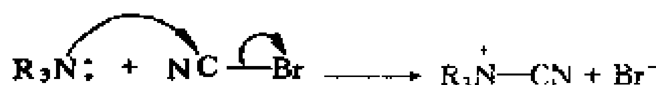
［6］ Lycan W H, et al. Organic Syntheses Coll Vol Ⅲ. N Y: Queens College, Flushing, 1955, 319

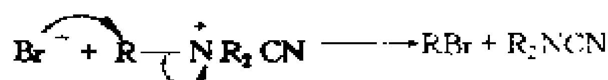
(36) von Braun 反应

叔胺与溴化氰作用生成季铵盐，后者经加热分解生成溴代烷与二取代氨基氰的反应称为 von Braun 反应，也称为 von Braun 叔胺降解[1]。

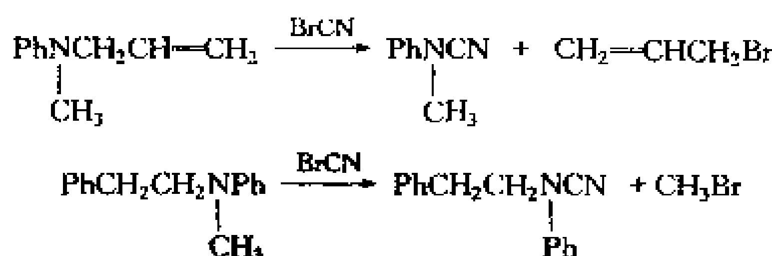


此反应机理为两步连续进行的亲核取代[2,3]：

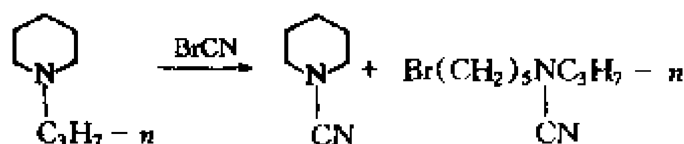




叔胺分子中与氮原子相连的烃基的性质对本反应影响很大。脂肪叔胺反应快，而且烃基越小，反应能力越强。具有苯基的叔胺不易发生反应，当氮原子上连有两个或更多苯基时，反应不能进行。具有不同烃基的叔胺发生此反应时，通常去掉的是最小的基团。往往能产生较活泼卤化物的烃基(例如苄基或烯丙基)优先被去除[4]。烃基被去除的难度依下列次序递增：$CH_3CH{=}CHCH_2—$ < $PhCH_2—$ < $CH_3—$ < $C_2H_5—$ < $n-C_3H_7—$ < $i-C_3H_7—$ < $t-C_4H_9—$ < $Ph—$。例如：



仲胺虽然也能发生 von Braun 反应，但结果不理想。当底物为 N－烷基取代的含氮杂环类叔胺时，除了去除烷基外，主要发生开环生成溴代腈胺：



von Braun 反应常被用于天然生物碱结构的测定。

［1］ Hageman H A. Organic Reactions Vol 7. New York: John Wiley & Sons Inc, 1953. 198～262

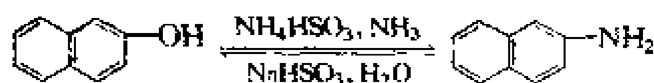
［2］ Fodor G, et al. J Org Chem, 1974, 39: 1507

［3］ Abidi G, et al. Tetrahedron Lett, 1972: 355

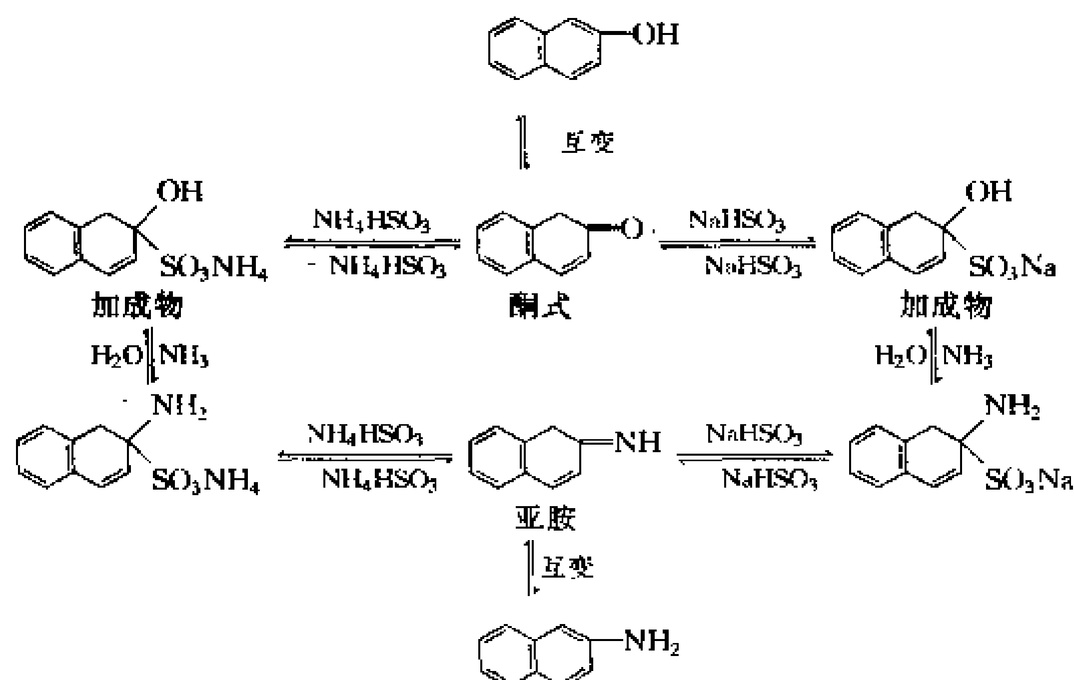
［4］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 335

(37) Bucherer 反应

萘酚与萘胺在亚硫酸盐或亚硫酸氢盐水溶液中加热，彼此发生可逆转化的反应称为 Bucherer 反应[1,2]。

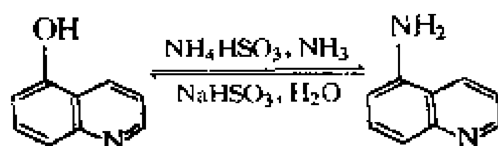


反应机理相当于加成－消除[3,4]。一般认为萘酚在反应中，先转化为酮式，然后与亚硫酸氢盐发生加成，加成物在大量氨的存在下，转化为萘胺：



羟基与氨基的这种相互转化大多发生于萘的衍生物。α－或 β－萘胺均可定量地转化为相应的萘酚。萘二酚或萘二胺，当两个羟基或两个氨基位于不同环时，通常仅其中一个基团发生上述转化，而第二个基团的转化常受到限制。含有一个羟基或一个氨基的苯的衍生物，由于活泼性远比相应的萘的衍生物小，难以发生转化或导致副反应。只有羟基或氨基处于间位的多元酚或多元苯胺能发生这种转化。

羟基喹啉与氨基喹啉也能发生同样的基团转化：



Bucherer 反应在萘系化合物的合成中有着重要的作用。例如，通常不是由难以得到的 β－硝基萘经还原来制取 β－萘胺，而是由 β－萘酚通过本反应来制备 β－萘胺。由萘酚制备萘胺时，是在亚硫酸氢铵存在下，在高压釜中进行反应，反应温度为 100～150℃，产率较高[5]。

由萘胺制备萘酚时，将萘胺加入到热的亚硫酸氢钠中，再加碱，经煮沸除氨而得[5]。

本反应的主要副反应是胺被进一步磺化生成氨基磺酸。

[1] Seeboth H. Angew Chem Int Ed Engl, 1967, 6: 307～317

[2] Gibert E E. Sulfonation and Related Reactions. New York: Interscience, 1965. 166～169

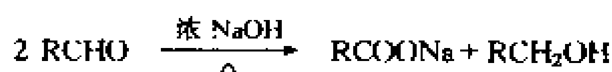
[3] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 上海:上海科学技术出版社, 1984. 332

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3re ed . New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 592

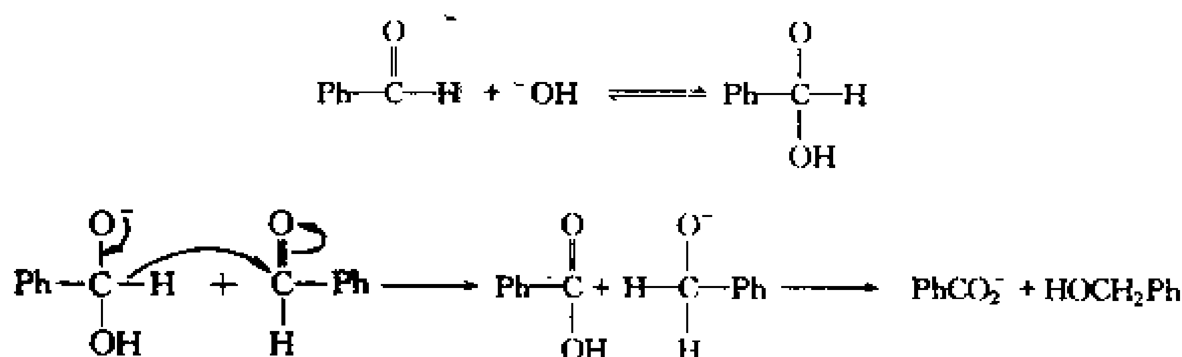
[5] 乌锡康等. 有机人名反应集 第1册. 北京:化学工业出版社, 1984. 166

(38) Cannizzaro 反应

不含 α－氢原子的脂肪醛、芳醛或杂环醛类在浓碱作用下发生歧化反应，醛分子自身同时发生氧化与还原作用，生成相应的羧酸(在碱溶液中生成羧酸盐)和醇的反应称为 Cannizzaro 反应[1,2]。



此反应属于氢负离子转移机理，反应过程中，一分子醛首先和 ^-OH 加成，然后加成物将氢负离子转移给另一分子醛，前者被氧化，后者被还原[3]。



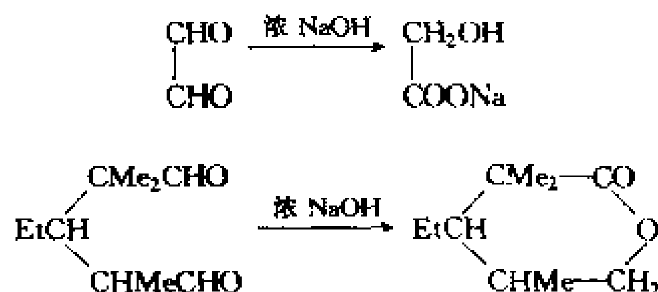
少数具有 α－氢原子的醛类亦能发生此反应，但产物依反应条件而不同。例如，异丁醛与氢氧化钡在封管中共热至 150℃ 可定量地发生此反应，而以醇铝等为催化剂时则直接生成酯。

两种不同的不含 α－氢原子的醛类在浓碱作用下发生交叉 Cannizzaro 反应，生成两种羧酸盐和两种醇的混合物，这类反应一般无实用价值。若两种醛之一为甲醛，则其强还原性使反应结果往往是甲醛被氧化为甲酸，而另一种醛被还原成醇：

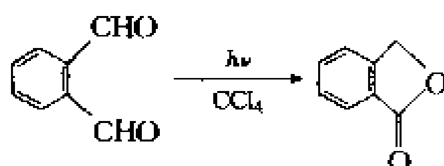


因此，这类反应可用作由芳醛制备芳醇的特殊方法，且产率良好。

二醛类在浓碱作用下可发生分子内 Cannizzaro 反应，生成羟基酸或进而脱水生成内酯[4]：

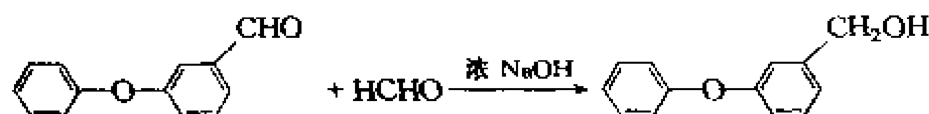


某些二醛类化合物还能在光催化下发生反应：



Cannizzaro 反应在有机合成上主要用于制备某些特殊的脂肪醇和芳醇。工业上季戊四醇的合成与拟除虫菊酯中间体 3－苯氧基苄醇的合成为其典型实例[5]：





[1] Deno N C, et al. Chem Rev, 1960, 60: 17

[2] Jacobus J. J Chem Education, 1972, 99: 349

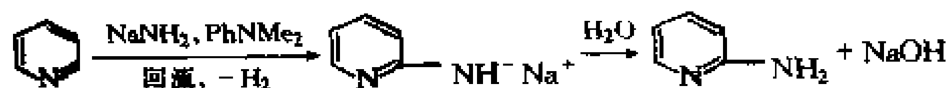
[3] Mandy B P. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988. 36～37

[4] 乌锡康等.有机人名反应集 第1册.北京:化学工业出版社, 1984. 182

[5] 顾可权编著.重要有机化学反应.第2版.上海:上海科学技术出版社,1984. 70

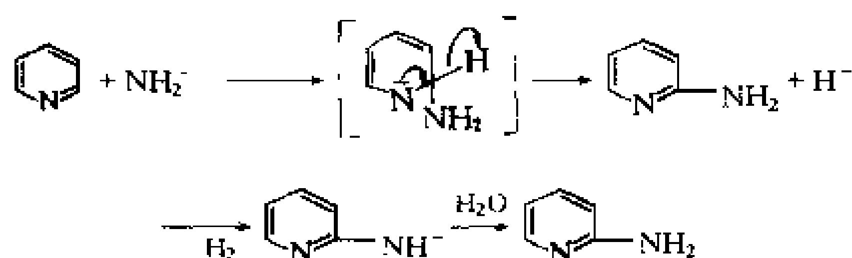
(39) Chichibabin 反应

吡啶(或其衍生物)等含氮杂环碱类化合物与碱金属的氨基物共热时发生胺化生成相应氨基衍生物的反应，称为 Chichibabin 反应[1,2]。



反应机理为亲核取代。就吡啶类化合物而言，NH_2^- 易进攻吡啶环电子云

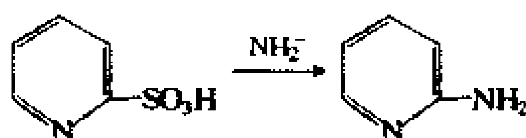
密度较低的 α 位(或 γ 位),然后失去 H^-,并即与氨基吡啶作用放出 H_2,最后经水解生成氨基吡啶[3]:



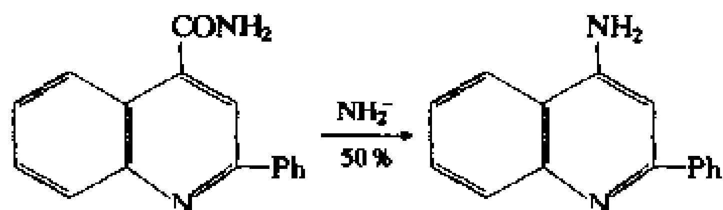
此反应常用液氨、甲苯、二甲苯、N,N－二甲基苯胺等为溶剂。产率依底物、溶剂、反应温度、氨基钠用量不同而不同,一般为 30%～90%。吡啶胺化时除生成主产物 2－氨基吡啶外,还可能生成 4－氨基吡啶、2,6－二氨基吡啶、2,4,6－三氨基吡啶,以及 2,2′－联吡啶、4,4′－联吡啶等副产物[4]。

通常,吡啶类不易硝化,难以用硝基还原法制备氨基吡啶。此反应为杂环上直接引入氨基的简便方法,广泛用于各种氮杂环(如苯并咪唑、异喹啉、吖啶、菲啶类等)及其衍生物的胺化[5]。喹啉、吡嗪、嘧啶、噻唑类化合物较难发生此反应。

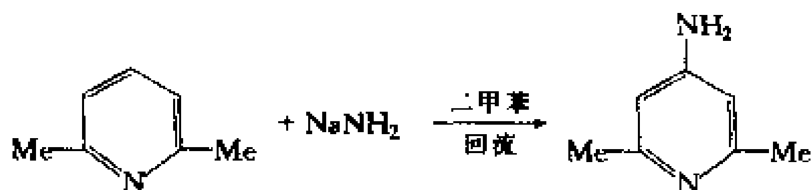
若吡啶环的两个 α 位均已有取代基,反应时 NH_2^- 将进攻 γ 位;若 α 位、γ 位已有—OH,—SO_3H,—$CONH_2$ 等基团则发生置换:



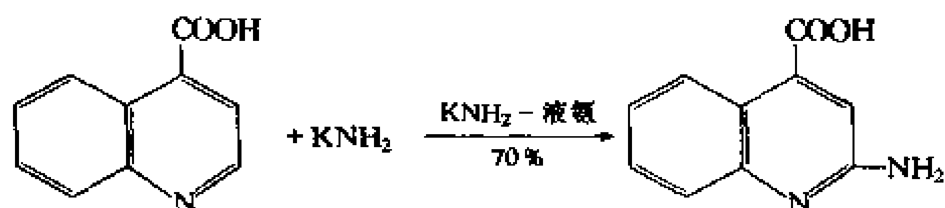
α,γ－二取代喹啉也能发生类似的反应:



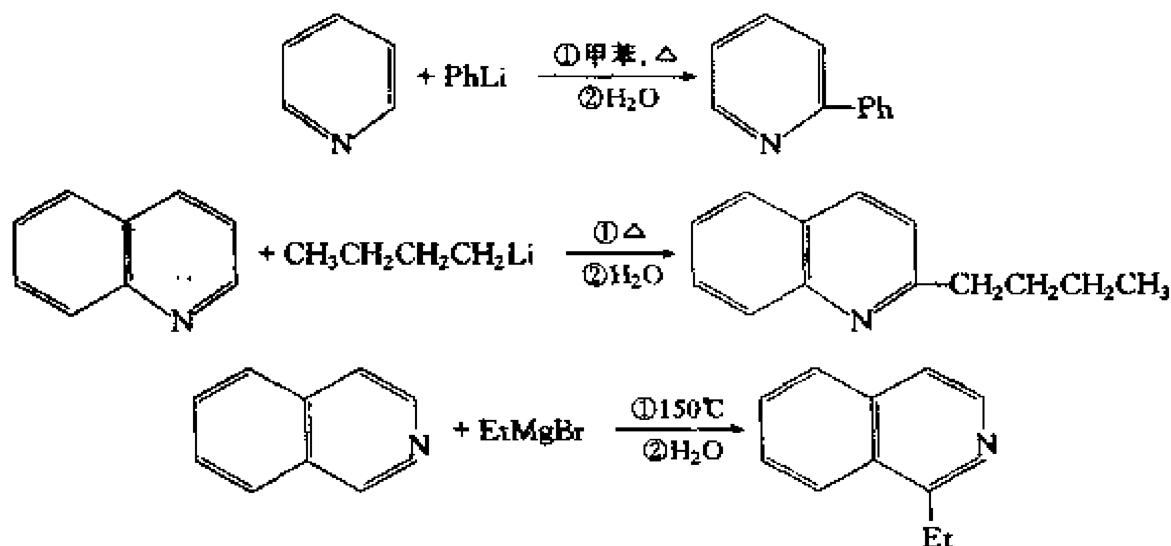
通常含氮杂环上有甲基等供电基时不利于反应进行。例如 α,α′－二甲基吡啶需在二甲苯的回流温度下才能反应:



反之，有羰基或羧基等吸电基时则反应易于进行，产率也高[6]：



含氮杂环碱类化合物还能与碱金属的烃基化物（如丁基锂、苯基锂等）以及 Grignard 试剂等亲核试剂发生"似 Chichibabin 反应"生成相应的烃基衍生物[3]：



［1］ Leffler M T. Organic Reactions Vol 1. New York: John Wiley & Sons Inc, 1942. 91

［2］ Pozharskii A F, et al. Russ Chem Rev, 1978, 47: 1042

［3］ Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 1028～1029

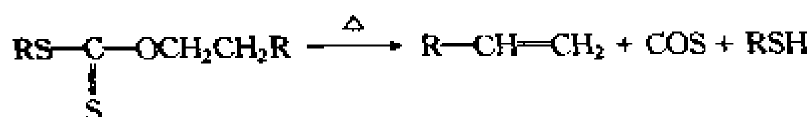
［4］ 顾可权编著.重要有机化学反应.第2版.上海:上海科学技术出版社,1984. 147

［5］ Van den Haak, et al. J Org Chem, 1981, 46: 2134

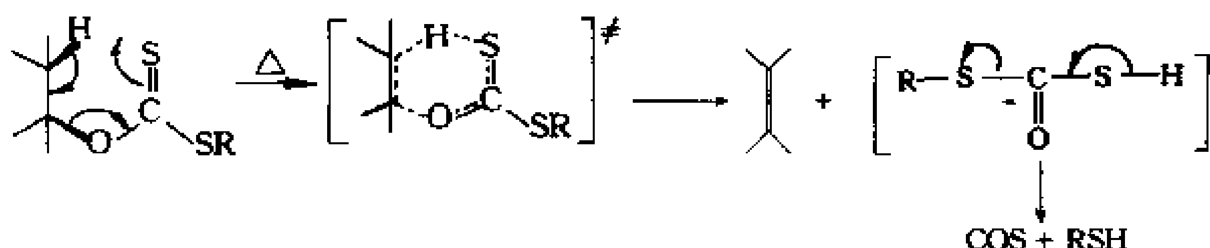
［6］ Bergstrom F W. J Org Chem, 1938, 3: 283

(40) Chugaev 反应

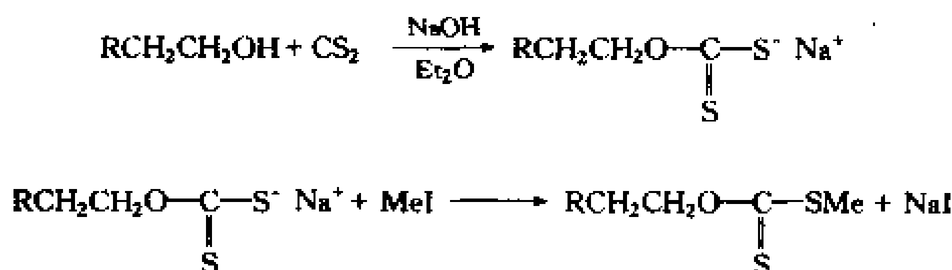
黄原酸酯在惰性溶剂（或无溶剂）中经热分解生成烯烃的反应称为 Chugaev 反应。



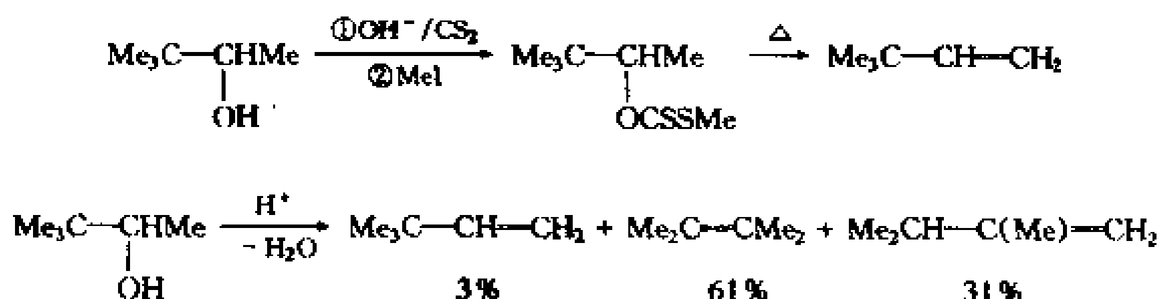
此反应的机理为经过六元环状过渡态发生的分子内顺式消除，生成产物[1,2]：



黄原酸酯可由醇与 NaOH(或 KOH)及 CS_2 在惰性溶剂(如乙醚、四氯化碳等)中反应生成黄原酸盐，后者再经碘甲烷或硫酸二甲酯甲基化生成：

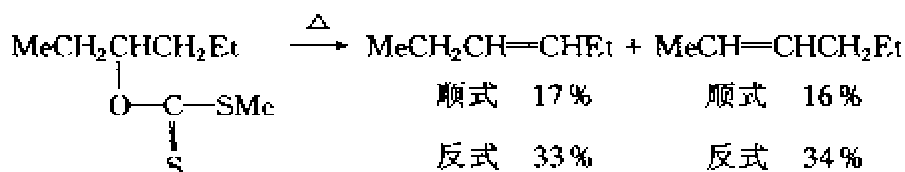


Chugaev 反应避免了醇用酸催化脱水制备烯烃时容易发生的碳架异构和碳碳双键的位移。Chugaev 反应通常无重排产物生成，是合成烯烃的一种较理想方法[3]。例如，3,3－二甲基－2－丁醇经 Chugaev 反应生成 3,3－二甲基－1－丁烯，而用酸催化脱水则主要生成重排产物：



此反应的另一个特点是热分解温度较低(100～200°C)，尤其适用于对热敏感的烯烃的合成。由于伯醇的黄原酸酯较稳定，较难热分解，因而此反应比较适合于由仲醇和叔醇制备烯烃。

热消除时，若醇分子中有两种不同位置的 β－氢原子可供消除，产物通常为两种烯烃异构体的混合物。若可能生成顺式与反式烯烃异构体时，则以较稳定的后者生成量较大[4]。



此反应的缺点是需先制得黄原酸酯，产物中也因此易掺入含硫杂质，从而带来分离困难。

〔1〕 Depuy C H, et al. Chem Rev, 1960, 60: 444

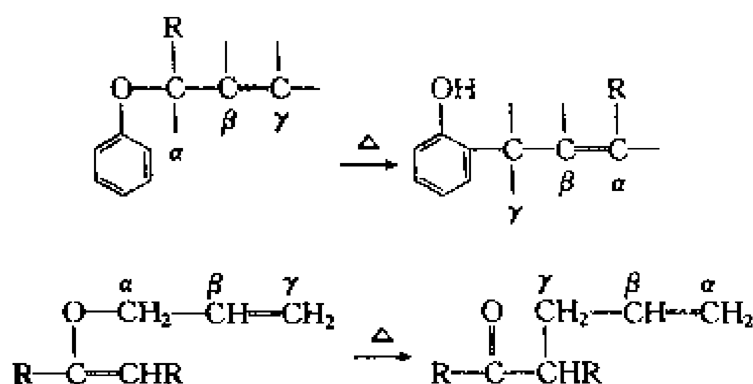
〔2〕 俞凌翀.基础理论有机化学.北京:人民教育出版社,1981. 231

〔3〕 Nace H R. Organic Reactions Vol 12. New York: John Wiley & Sons Inc, 1962, 57

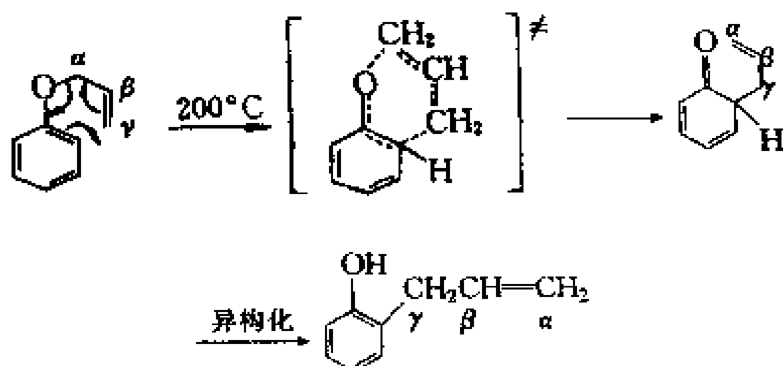
〔4〕 恽魁宏等.高等有机化学.北京:高等教育出版社, 1988. 311

(41) Claisen 重排

酚或烯醇的烯丙醚在加热至 190～200°C 时发生烯丙基由氧原子迁移至碳原子上，分别生成 *C*－烯丙基酚或 *C*－烯丙基酮的重排，称为 Claisen 重排[1,2]。

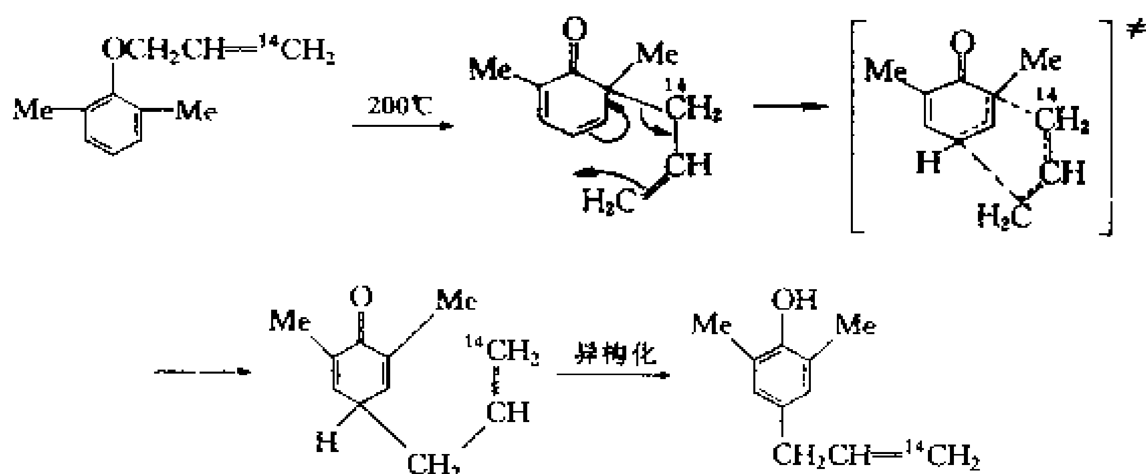


此重排为分子内重排。一般认为其中经过六元环状过渡态，烯丙基迁移至邻位时将发生烯丙基位置的反转。其机理可表示如下[3]：

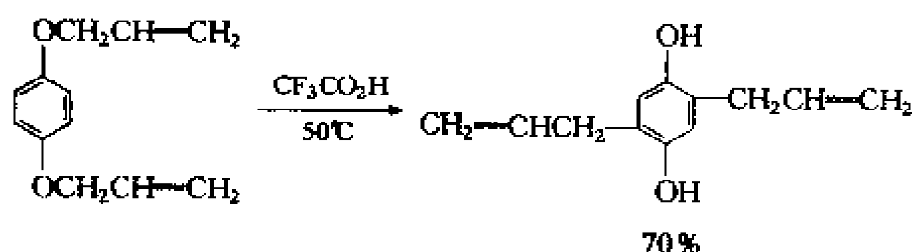


若烯丙基的两个邻位均已有取代基，则发生烯丙基迁移至对位的重排。

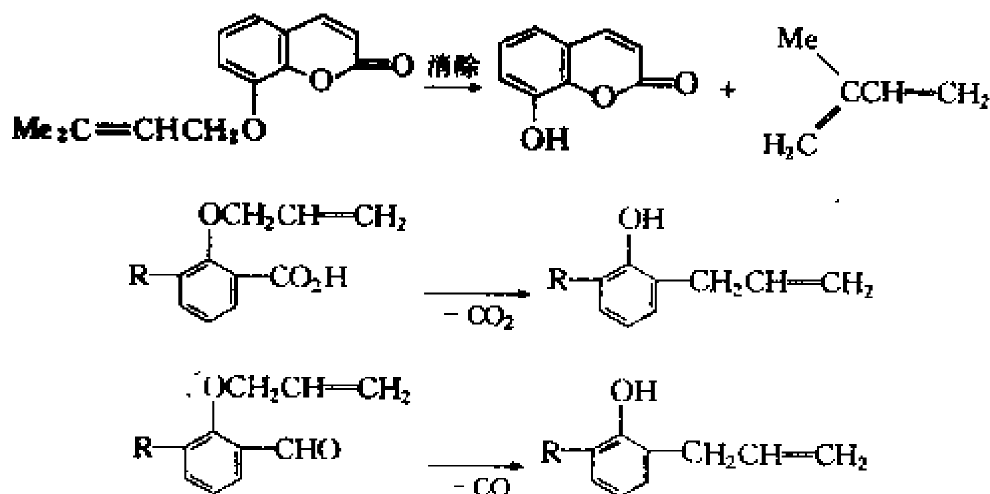
反应经过双烯酮中间体，并发生烯丙基位置的两次反转。其机理可表示如下[4]：



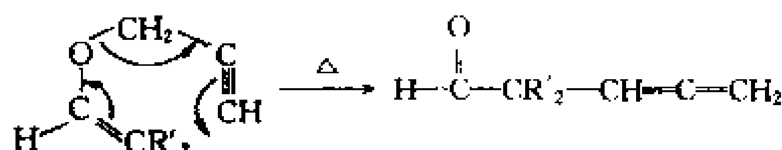
若烯丙基的邻、对位均已有取代基，往往不能重排，而发生复杂的分解反应。该重排通常不需溶剂或催化剂，但也可用 *N*，*N*－二甲基苯胺、*N*，*N*－二乙基苯胺等为溶剂及在酸或碱催化条件下进行。加入适当催化剂可使反应在较低温度下进行，因此该场合尤其适用于对热不稳定的底物的重排[5]。例如：



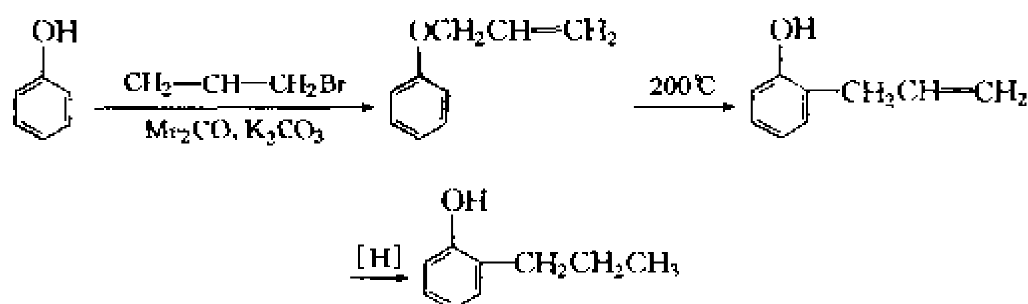
由于 Claisen 重排机理不涉及离子，因而苯环上取代基的供电性或吸电性对反应速率无大影响[6]。某些场合将发生消除、脱羧、脱一氧化碳等副反应：



炔丙醚(或其卤素取代物)、季铵盐等也能发生类似的重排：



有机合成中此重排为苯环上引入烯丙基和间接引入丙基的简易方法：



[1] Rhoads S J, et al. Organic Reactions Vol 22. New York: John Wiley Sons Inc, 1975. 1

[2] Shine H J. Aromatic Rearrangements. New York: American Elsevier Publishing Co, 1969. 89～120

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3re ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 825

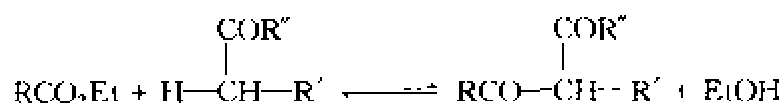
[4] 邢其毅等.基础有机化学 下册.北京:高等教育出版社,1983. 740

[5] Svanholm U, et al. J Chem Soc Perkin Trans, 1974, 2: 169

[6] 俞凌翀.基础理论有机化学.北京:人民教育出版社, 1981. 369

(42) Claisen 缩合

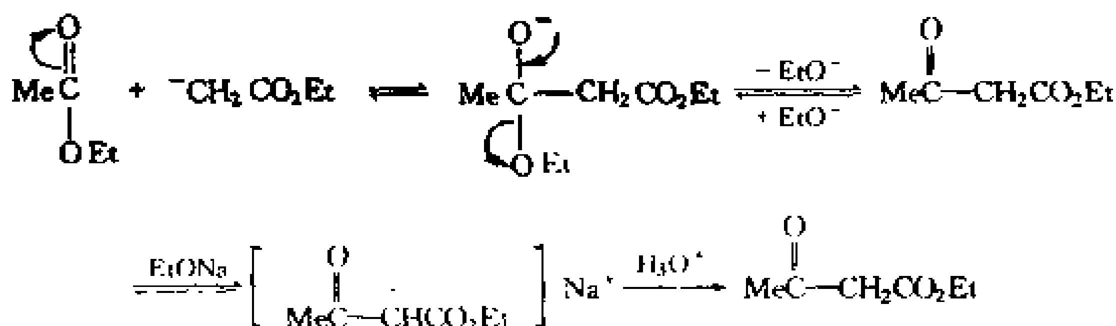
羧酸酯与 R′CH₂COR″(含活泼甲基或亚甲基)型羰基化合物缩合生成 β-羰基类化合物的反应总称为 Claisen 缩合[1,2]。该反应有一分子醇脱除。



R 和 R′可为 H、脂肪烃基、芳烃基或杂环基，R″可为任何一种有机基团。反应需在惰性溶剂中并在醇钠、氨基钠、氢化钠、三苯甲基钠等强碱催化剂作用下进行[3]。

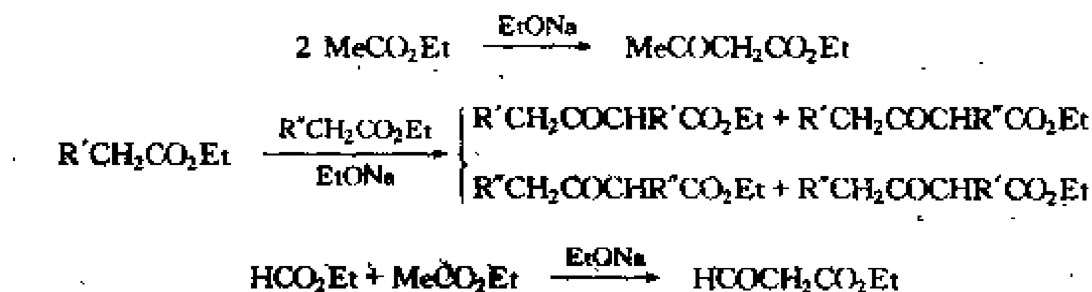
此反应为碳负离子与羰基进行的亲核加成，然后再经消除。反应机理以两分子乙酸乙酯的缩合为例可表示如下：





该缩合为平衡反应，不断蒸出生成的醇，有利于生成缩合产物。使用强碱试剂是为了促进碳负离子的生成。

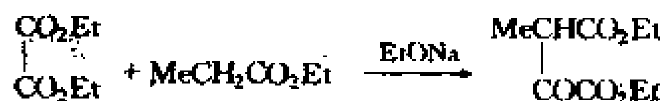
Claisen 缩合主要用于 β－酮酸酯和 1，3－二酮类化合物的合成。反应可发生于分子间（酯－酯、酯－酮或酯－醛），也可发生于二羧酸二酯的分子内（见 Dieckmann 缩合词条）。相同酯间缩合生成单一的 β－酮酸酯。不同酯间的缩合，若两种酯均含有活泼的 α－氢原子，则发生交叉酯缩合，产物为四种 β－酮酸酯的混合物，通常没有合成价值；如果有一种酯不含活泼的 α－氢原子，经缩合仍可得到较单一的 β－酮酸酯[4]：



芳香酸酯的羰基活性较小，缩合时应采用较强的碱（如 NaH）使另一有活泼 α－氢原子的酯生成足够浓度的碳负离子，以利于反应的进行：



在乙二酸酯中，一个酯基的吸电子诱导效应增加了另一个羰基的亲电性能，使其比较容易与另一个酯缩合：

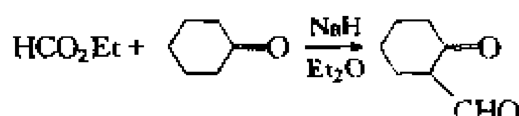


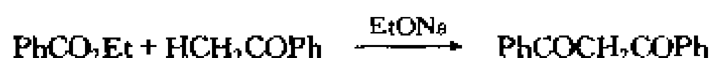
α，α－二烃基取代羧酸酯的缩合，也应该以比一般醇钠更强的碱（如三苯甲基钠、叔丁醇钾等）来催化：



酯酮间缩合时，若两者均含活泼的 α－氢原子，可同样发生交叉缩合，产物成分取决于各自形成碳负离子的难易。若酮较酯更易产生碳负离子，则产物中必混有酮自身缩合的副产物；反之，则难免有酯自身缩合的副产物生成。不含活泼 α－氢原子的酯与酮间的缩合，可生成纯度较高的产物。例如：







酯醛缩合生成不饱和酯类。例如：



［1］ Hauser C R, et al. Organic Reactions Vol 1. New York: John Wiley & Sons Inc, 1942. 1

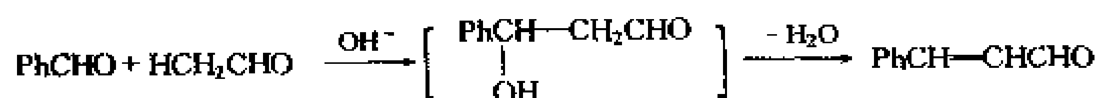
［2］ Bartmess J E, et al. J Amer Chem Soc, 1981, 103: 1338

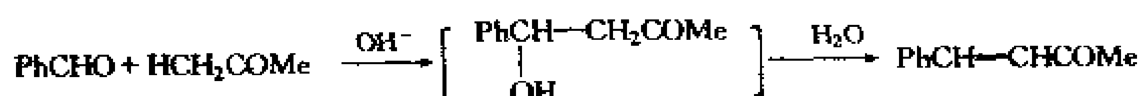
［3］ Garst J F. J Chem Education, 1979, 56: 721

［4］ 顾可权，林吉文编著．有机合成化学．上海：上海科学技术出版社，1987．370

（43）Claisen－Schmidt 反应

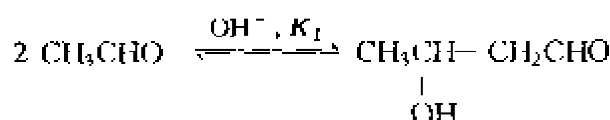
芳醛与含 α－氢原子的醛或酮在强碱催化剂（OH^- 或 OR^-）作用下发生缩合反应，脱去一分子水，生成 α,β－不饱和醛或酮的反应，称为 Claisen－Schmidt 反应[1]。





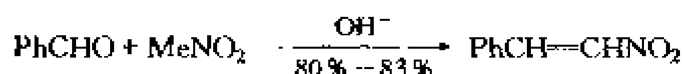
此反应实际上是不含 α－氢原子的芳醛与含 α－氢原子的醛或酮之间的羟醛缩合。其反应机理亦与之相同（见羟醛缩合词条）。

发生此反应时，含 α－氢原子的醛或酮（如乙醛）除可与芳醛（如苯甲醛）进行交叉羟醛缩合外，前者自身也能进行羟醛缩合。经过一段时间两种羟醛缩合物间形成平衡体系。前一种缩合物的羟基因同时受苯基和醛基的影响更容易发生失水反应，因而产物将以肉桂醛为主[2]。如下式中 $K_2 > K_1$：



$$2\ CH_3CHO \xrightleftharpoons{OH^-,\ K_1} CH_3CH(OH)-CH_2CHO$$

芳醛与含 α－氢原子的腈、脂肪族硝基化合物等也能发生类似的缩合反应，生成 α,β－不饱和腈、α,β－不饱和硝基化合物：

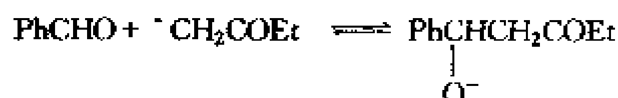


$$PhCHO + MeNO_2 \xrightarrow[80\%\sim83\%]{OH^-} PhCH{=}CHNO_2$$

芳杂环醛类也能发生类似的反应。例如：

$$\text{糠醛(呋喃-2-CHO)} + Me_2CO \xrightarrow[60\%\sim66\%]{OH^-} \text{呋喃-2-}CH{=}CHCOMe$$

酸与碱都可以催化该反应，但产物不同。芳醛与不对称酮缩合时，酸与碱催化所得的烯醇化产物的结构不同，导致缩合产物不同。碱催化较有利于生成直链缩合物，酸催化较有利于生成支链缩合物[3,4]：



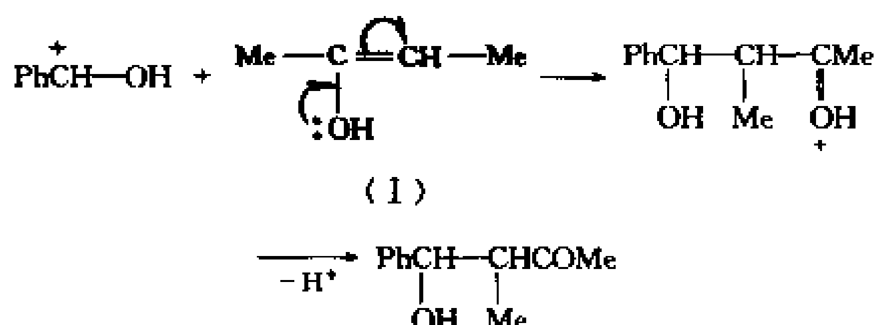


$$\text{酸催化：}\ PhCHO \xrightleftharpoons{H^+} PhCH{=}\overset{+}{O}H \longleftrightarrow Ph\overset{+}{C}H-OH$$

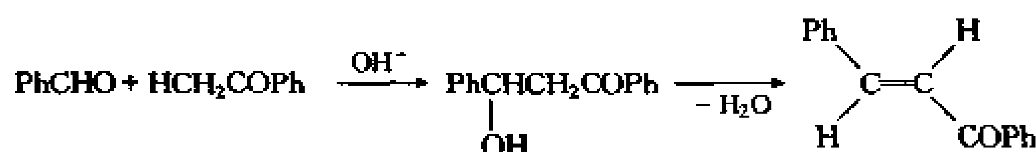
在酸催化下，酮的烯醇化方向主要受烯醇式能量的控制。其烯醇化的方式有如下两种可能：

$$MeCOEt \xrightleftharpoons{H^+} \underset{(\text{I})}{Me-C(OH){=}CH-Me} + \underset{(\text{II})}{CH_2{=}C(OH)-Et}$$

由于超共轭效应，稳定性(Ⅰ)＞(Ⅱ)，因而主要通过(Ⅰ)生成支链缩合物：



Claisen－Schmidt 反应的立体化学特征在于，生成的不饱和产物中的羰基通常与其 β－碳原子上的较大基团处于反式[5]：



这是由于取反式时，脱 水反应的过渡态能量较低[6]。

[1] Nielsen A T, et al. Organic Reactions Vol 16. New York: John Wiley & Sons Inc, 1968. 1

[2] 邢其毅等.基础有机化学 上册.北京:人民教育出版社, 1980. 382

[3] 恽魁宏等.高等有机化学.北京:高等教育出版社,1988. 257

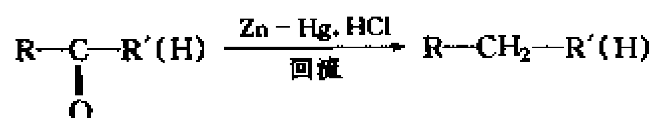
[4] House H O. Modern Synthetic Reaction. 2nd ed. California: Benjamin W A, 1972. 632～639

[5] Zimmerman H E. J Amer Chem Soc, 1959, 81: 108

[6] Zimmerman H E. Molecular Rearrangements Vol 1. New York: Wiley－Interscience, 1963. 345～406

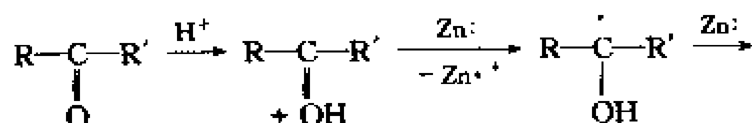
(44) Clemmensen 还原

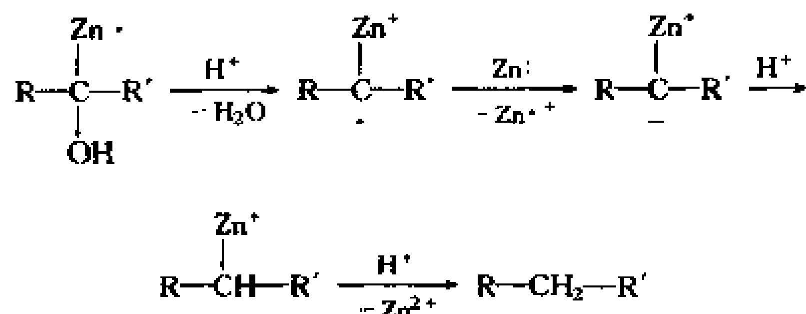
酮(或醛)与锌汞齐和盐酸共热，羰基还原为亚甲基的反应称为 Clemmensen 还原[1,2]。



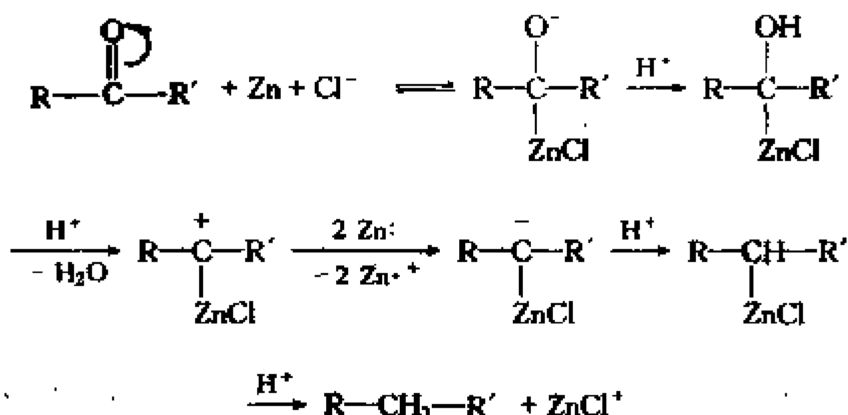
该反应的机理尚未确定。其中的两种观点为[3,4]：

①认为还原过程开始于生成的质子化酮(或醛)，然后经过自由基中间体：





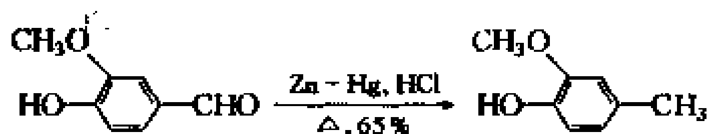
②认为是离子型机理，可能是电子从金属表面转移到羰基碳原子上：



锌汞齐可由锌与 $HgCl_2$ 在稀盐酸中反应制得。还原反应是在被活化的锌表面上进行的。

本反应常在水、乙醇、乙酸、甲苯等溶剂中进行。它是一种操作简便、应用广泛的还原法。对羰基具有选择性还原作用。分子中的碳碳双键(除 α,β－不饱和键外)、羧基、酯基等均不受影响。它主要用于酮的还原，还原醛时产率较低。可还原大多数脂肪、脂环、脂肪－芳香酮，而且产率高。尤其对低相对分子质量的酮，还原效果更佳。

芳酮，如二苯甲酮及其同系物还原效果差，并常生成树脂状物。但当芳环上有羧基及羟基时常可促进反应并得到良好产率。例如：



本还原由于反应条件较强烈，因而通常不适用于对酸及热敏感的羰基化合物的还原。该场合，若底物对碱稳定，宜改用 Wolff－Kishner－黄鸣龙还原法(见黄鸣龙改进法词条)。据报导[5]，采用较温和的条件，如在醚、四氢呋喃、乙酐、苯等有机溶剂中，用干燥的氯化氢与锌也能使这类底物顺利的还原。例如，将胆甾烷酮溶于经干燥氯化氢饱和的干醚中，于 5°C 以下缓慢加入锌，再

于 0℃ 反应一小时，即可得到 84% 产率的胆甾烷[5]。

杂环酮还原时，有时会发生缩环或扩环反应。

本还原的副反应是生成频哪醇、烯烃，有时生成树脂状聚合物。

［1］ Staschewski D. Angew Chem, 1959, 71: 726～736

［2］ Vedejs E. Organic Reactions Vol 22. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975. 401～422

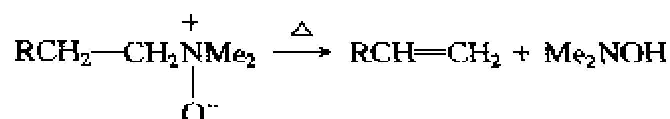
［3］ House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京：北京大学出版社，1985. 129

［4］ Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 211

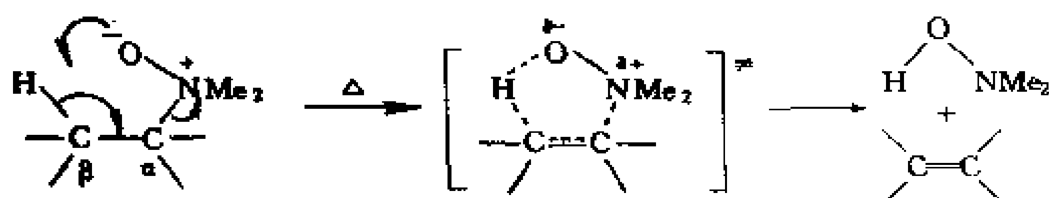
［5］ 黄宪等. 有机合成化学. 北京：化学工业出版社，1983. 130～131

(45) Cope 消除

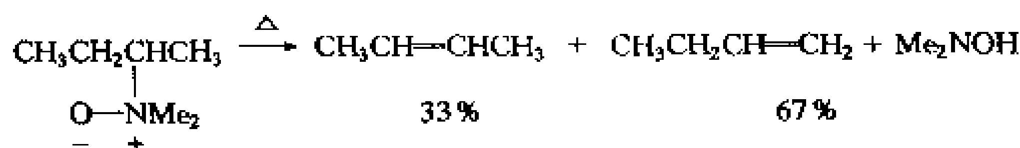
氧化胺热分解生成烯烃和 N－取代羟胺的反应称为 Cope 消除[1]。



此反应的机理为分子内的顺式消除。氧化胺分子中氧原子的负电荷起着碱的作用，它与分子内的 β－氢原子作用，经过平面的五元环状过渡态发生顺式消除反应[2]：

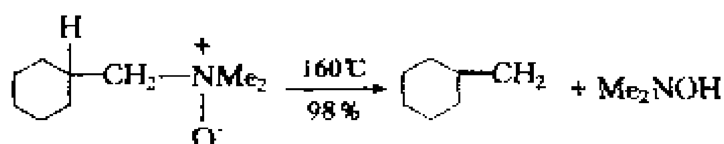


当氧化胺分子中同时存在两个不同位置的 β－氢原子时，消除将得到两种烯烃的混合物：

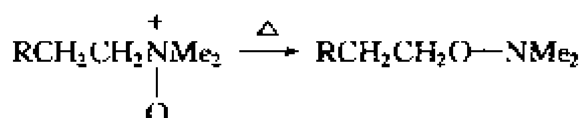


上述生成的 2－丁烯中，以较稳定的反－2－丁烯为主。

Cope 消除操作简便，通常只需将胺和氧化剂（过氧化氢或过氧酸等）混合，并且不需分离出生成的氧化胺即可继续进行反应。反应条件温和（若以二甲亚砜或四氢呋喃为溶剂可在室温进行反应[3]），副反应少，得到的烯烃通常不发生重排，因而是合成烯烃的一种良好方法。例如：

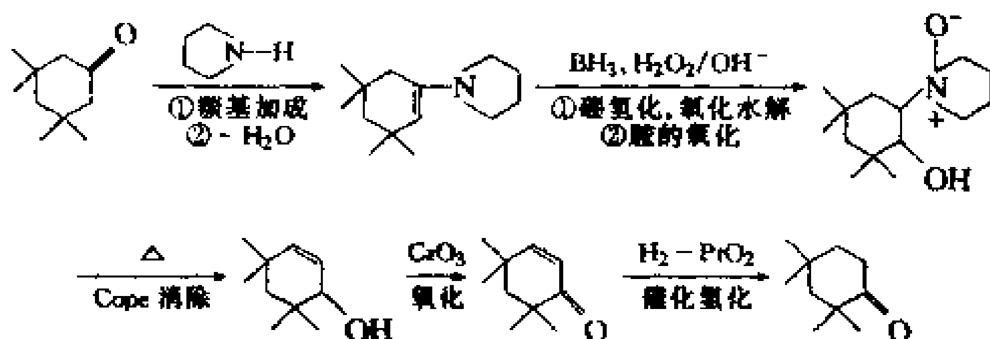


此消除反应的副反应为 Meisenheimer 反应[4,5]，即叔胺的 N－氧化胺受热时发生重排，异构化为 O，N，N－三取代物或 N，N－二取代羟胺。例如：



N原子连有空间位阻大的基团的胺类在氧化为氧化胺时，其本身将发生自动消除的副反应。

Cope 消除在有机合成中还可作为一步关键的反应与其它反应相配合，实现有机物中邻碳羰基位置的转移[6]。例如：



［1］ Cope A C, et al. Organic Reactions Vol 11. New York: John Wiley & Sons Inc, 1960. 361

［2］ Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 719

［3］ Cram D J, et al. J Amer Chem Soc, 1962, 84: 1734

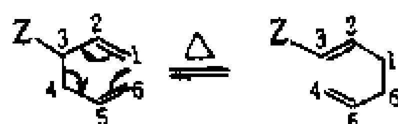
［4］ Johnstone R A W. Mechanisms of Molecular Migrations Vol 2. New York: Interscience Publishers, 1969. 249

［5］ Lepley A R. J Amer Chem Soc, 1970, 92: 1101

［6］ 马奇 J 著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京：高等教育出版社，1990. 234

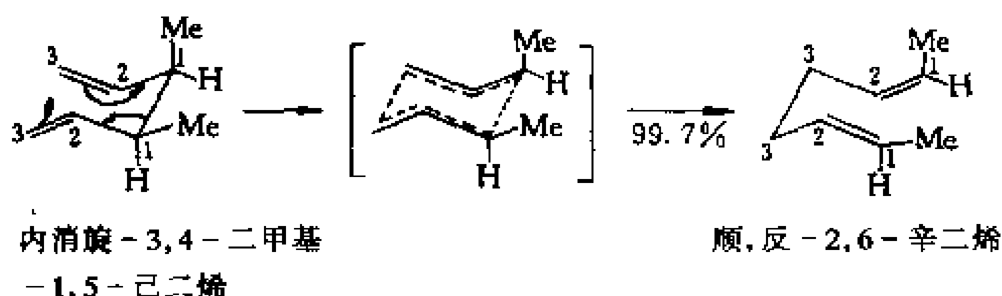
(46) Cope 重排

1，5－二烯类化合物受热异构化为新的 1，5－二烯类化合物的重排，称为 Cope 重排。此重排属于分子内[3,3]σ键迁移重排反应，重排前后单键与双键的数量不变[1,2]。



Z 为 H 时，重排产物仍与原底物相同；Z 为其它原子或基团时，重排后得到原底物的异构体。

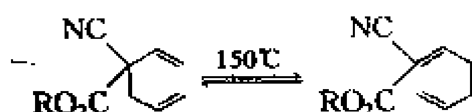
关于重排的机理，一般认为是经过协同的椅式六元环状过渡态完成的[1,2]：



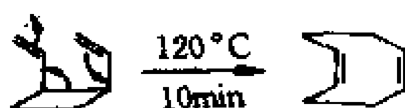
内消旋-3,4-二甲基-1,5-己二烯　　　　顺,反-2,6-辛二烯

难以形成椅式六元环状过渡态的底物，将通过船式六元环状过渡态实现重排。如下述的顺-1,2-二乙烯基环丙烷的重排[3]。

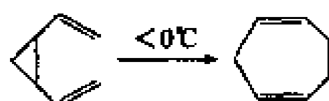
通常，该重排具有可逆性的特征。平衡混合物中含有原底物与重排产物，两者含量多寡取决于其热力学稳定性的大小。对于非环状化合物而言，若重排后产物的稳定性高于底物，将容易发生该重排。如 3 和/或 4 位有在重排后与新生成的双键可以共轭的不饱和基团（如苯基、氰基、乙氧羰基等）时，因能增加产物的稳定性，不仅可以在较低的温度下实现正向重排，而且产物的产率也较高。例如：



对于环状化合物，环的张力将影响其热力学稳定性，成为决定该可逆重排平衡点的主要因素[4]。下列反应中，四元环可在较温和条件下实现此重排，并可得到定量的产率：

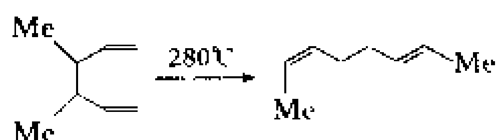


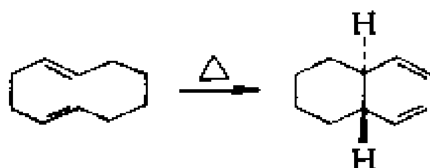
顺-1,2-二乙烯基环丙烷的重排甚至可在低于室温下进行：



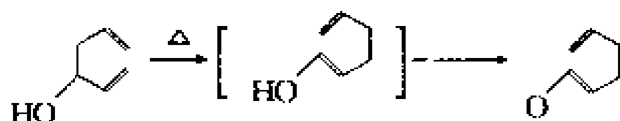
Cope 重排为动力学一级反应，介质对重排反应的速率影响很小。

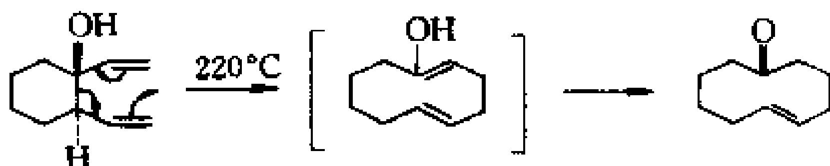
此重排在有机合成中是形成新的碳碳键的一种方法：





1,5－己二烯类化合物中，若3位碳上有一个羟基，可发生羟化 Cope 重排，生成羰基化合物[5]。此反应可用于中等大小的环状羰基化合物的合成：





［1］ Rhoads S J. Organic Reactions Vol 22. New York: John Wiley & Sons Inc. 1975. 1

［2］ Bennett F B. Synthesis, 1977: 589

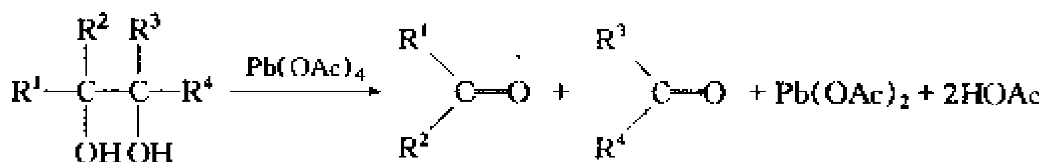
［3］ 马奇 J 著.高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京:高等教育出版社,1990. 331

［4］ Hoffmann R, et al. J Amer Chem Soc, 1971, 93: 6941

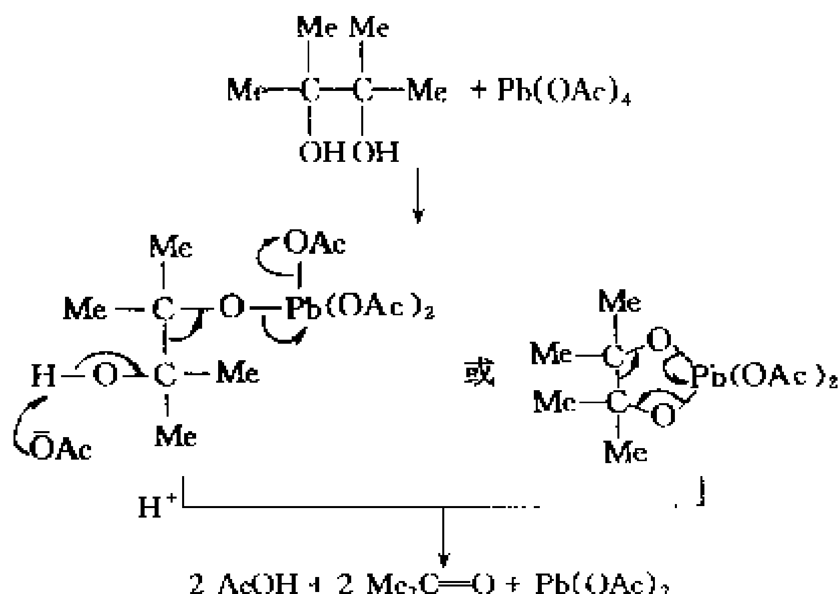
［5］ 上尾耕次郎.有機合成反応 下巻.昭和 52 年.504～508

(47) Criegee 氧化

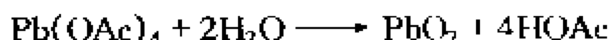
邻二醇以四乙酸铅氧化，碳碳键发生断裂生成两分子羰基化合物（醛或酮）的反应称为 Criegee 氧化[1]。



该反应的机理可能如下式所示[2]：



此反应具有立体选择性强、反应条件温和与产率高等特点。它多以冰醋酸、氯仿、苯、二氯甲烷、吡啶等惰性有机溶剂为介质。Criegee 氧化可与只能在水溶液或水－油混合溶剂中进行的高碘酸(及其盐)氧化(见 Malaprade 氧化词条)相互补充[3]。四乙酸铅与水、醇均能迅速反应，因而此反应不能用水、醇作为溶剂[4]：



$$Pb(OAc)_4 + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4HOAc$$



$$Pb(OAc)_4 + MeOH \longrightarrow (AcO)_3Pb\text{—}OMe + HOAc$$

底物不同，该反应的氧化速率也不同，其大小次序为：含半缩醛羟基的邻二醇＞脂肪族邻二醇＞环状邻二醇。应注意，α－羟基醛、α－羟基酮、α－羟基酸、α－二羰基化物和 β－氨基醇等也可发生与此类似的氧化裂解反应。

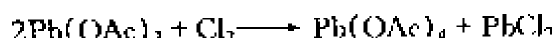
此氧化反应进行的情况可借助于四价铅离子与吡啶所显示的红色来判断。颜色消失表明加入的四乙酸铅已被全部消耗[5]。

四乙酸铅可由下列反应制备：



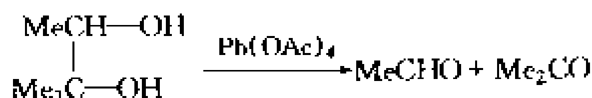
$$Pb_3O_4 + 8HOAc \longrightarrow Pb(OAc)_4 + 2Pb(OAc)_2 + 4H_2O$$

生成的二乙酸铅可用氯气氧化成四乙酸铅：

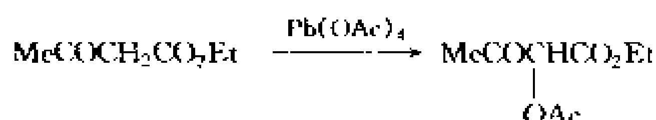


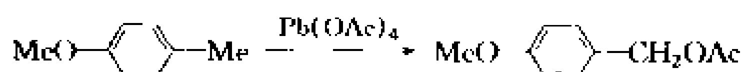
$$2Pb(OAc)_2 + Cl_2 \longrightarrow Pb(OAc)_4 + PbCl_2$$

Criegee 氧化反应主要用于：①醛、酮的制备，例如：



由产物醛(或酮)的结构可确定原来邻二醇或碳水化合物的结构;②含活泼氢的化合物(如β-二酮、β-酮酯、芳环侧链的α位等)的取代,例如:





③酚、醇的脱氢,例如:





[1] Criegee R. Oxidation in Organic Chemistry Part A. New York: Academic Press, 1965. 277

[2] 马奇 J 著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京:高等教育出版社, 1990. 379

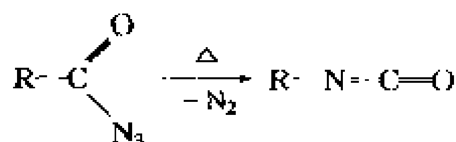
[3] 李良助. 有机合成中的氧化还原反应. 北京:高等教育出版社, 1989. 268

[4] House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京:北京大学出版社, 1985. 283

[5] Partch R E. Tetrahedron Lett, 1964, 41: 3071

(48) Curtius 重排

酰基叠氮化合物受热发生脱氮重排生成异氰酸酯的反应,称为 Curtius 重排[1-4]。

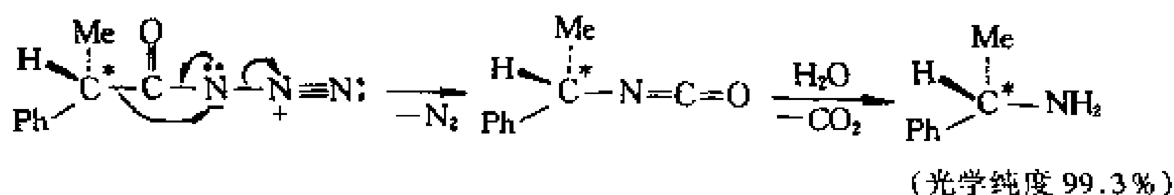


此反应的机理为向缺电子氮原子的亲核重排。可表示如下:



氮烯

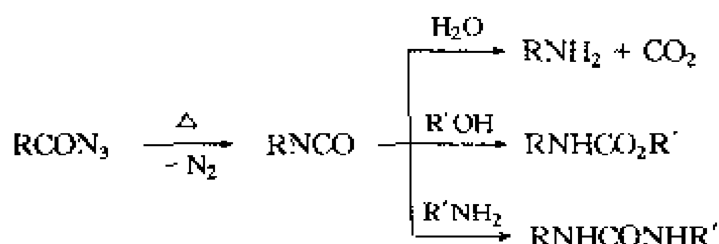
光学活性化合物发生此重排时并未发生消旋作用,其原构型保持不变,因而另一种观点认为重排时基团的迁移是在分子内部协同进行的[5]:



（光学纯度 99.3%）

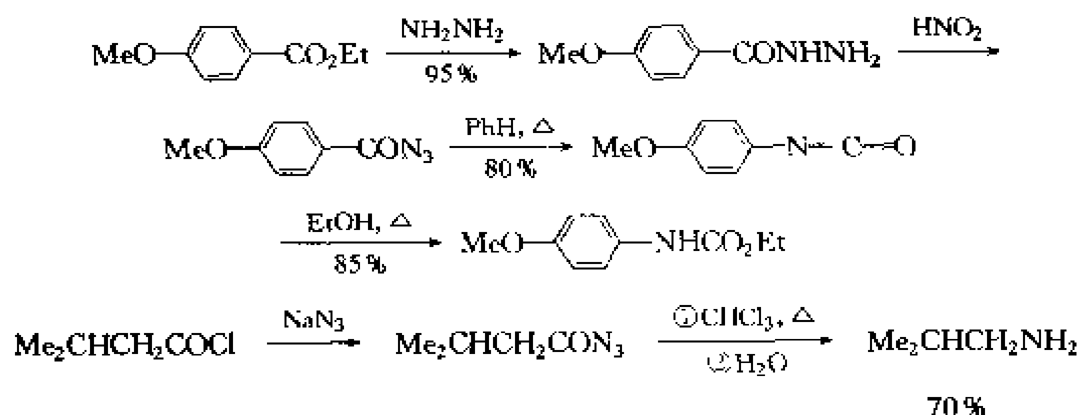
酰基叠氮化合物的制备可由羧酸先制成酰氯或酯，然后将后者与肼作用制成酰肼，再与亚硝酸作用；也可由酰氯直接与叠氮化钠作用来制取。

该重排应在苯、氯仿、干醚等惰性有机溶剂中进行。溶剂中含有水、醇和胺（伯或仲胺）等含有活泼氢的化合物时，则使生成的异氰酸酯分别发生水解、醇解和胺解等生成胺、氨基甲酸酯和取代脲等：

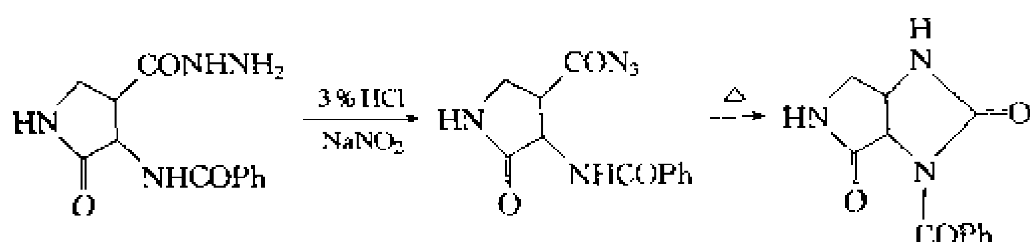


此重排是羧酸的一种常用的降级方法。它几乎适用于任何脂肪酸、芳香酸、脂环族羧酸、杂环族羧酸、不饱和酸以及各种取代羧酸[6]。

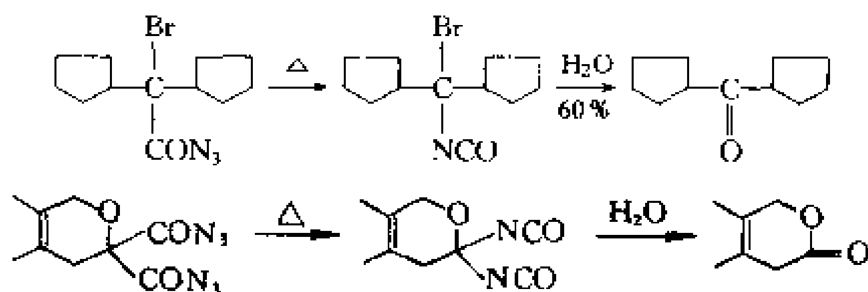
在有机合成中，此反应广泛应用于异氰酸酯、伯胺、取代氨基甲酸酯以及 *N*, *N*－二取代脲类等化合物的合成。例如：



一些酰基叠氮化合物在此重排条件下常发生环化和生成羰基化合物的反应[7]：①叠氮甲酰基邻位有顺式氨基等存在时发生环化反应：



②α－卤代、α,β－不饱和羧酸或同碳二羧酸的酰基叠氮化合物转化为相应的羰基化合物：



[1] Smith P A S. Organic Reactions Vol 3. New York : John Wiley & Sons Inc, 1946. 337

[2] Banthorpe D V. in: Patai. The Chemistry of the Azido Group. New York: Interscience Publishers, 1971. 397～405

[3] Warren J D, et al. Synth Commun, 1980, 10: 107

[4] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 706～707

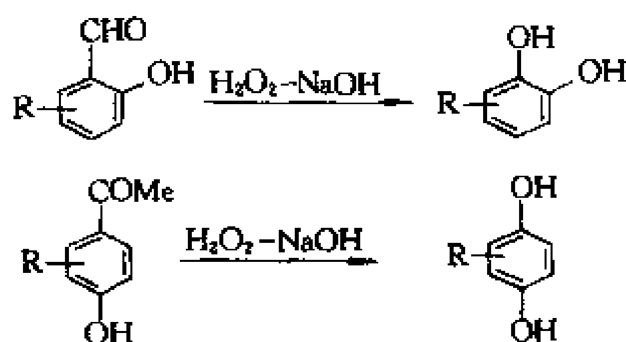
[5] 杜汝励.分子重排反应.北京:人民教育出版社,1981. 93

[6] 马奇 J 著.高等有机化学 下册.陶慎熹译.高等教育出版社,1990. 301

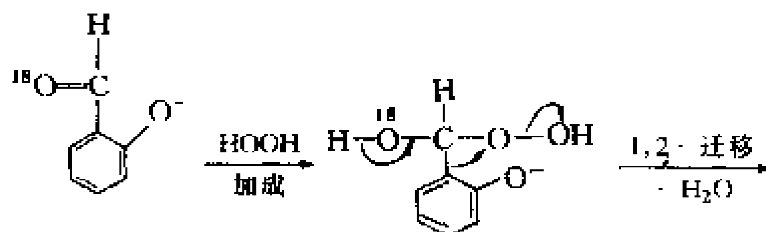
[7] 乌锡康等.有机人名反应集 第1册.北京:化学工业出版社,1984. 251

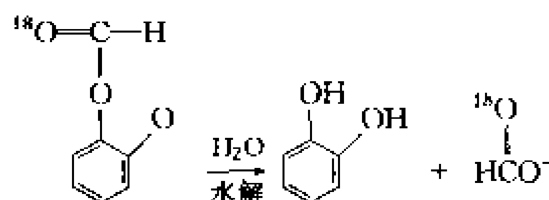
(49) Dakin 反应

羟基芳醛或羟基芳酮在碱性介质中由过氧化氢(或过氧酸)氧化，分子中的醛基或乙酰基被羟基置换生成相应多元酚的反应，称为 Dakin 反应[1,2]。

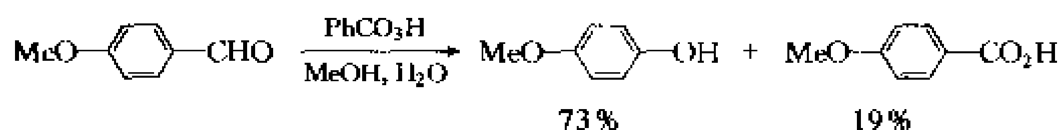


此反应的机理经^{18}O同位素测定，认为可能包含1,2－迁移[3]：

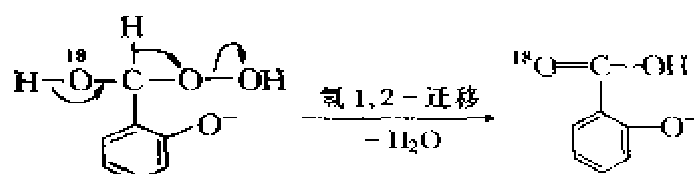




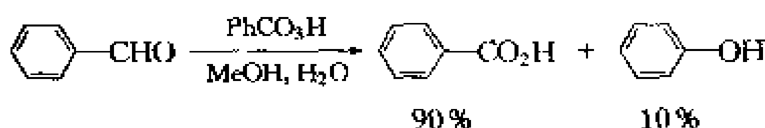
醛基的邻、对位有羟基、烷氧基或氨基等强供电基的芳醛，在此反应条件下都主要按上述机理生成相应的酚：



此反应中少量取代芳酸的生成是基于另一种涉及上述加成物中氢转移的机理[14]：

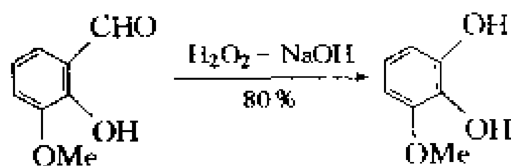


对于一般的芳醛，则主要按后一种重排机理生成以芳酸为主的产物：

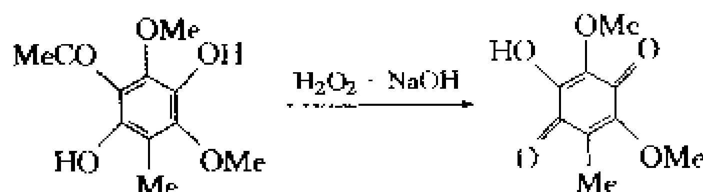


Dakin 反应可用 NaOH, KOH, $[PhCH_2NMe_3]OH$, $[Me_4N]OH$ 等为碱性试剂。含有羧基、硝基、卤素、甲基、甲氧基、氨基等取代基的羟基芳醛或芳酮都可以发生此类反应。

在有机合成中，该反应用于多元酚的合成：



若底物为对苯二酚的衍生物，则发生此反应的同时还可使原来处于对位的两个羟基氧化而生成醌：



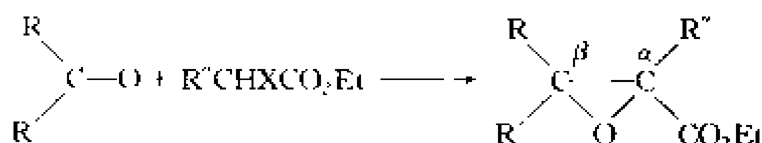
[1] Schubert, et al. in: Patai. The Chemistry of the Carbonyl Group Vol 1. New York: Interscience Publishers, 1966. 749－752

[2] Hocking M B, et al. Can J Chem, 1978, 56: 2646

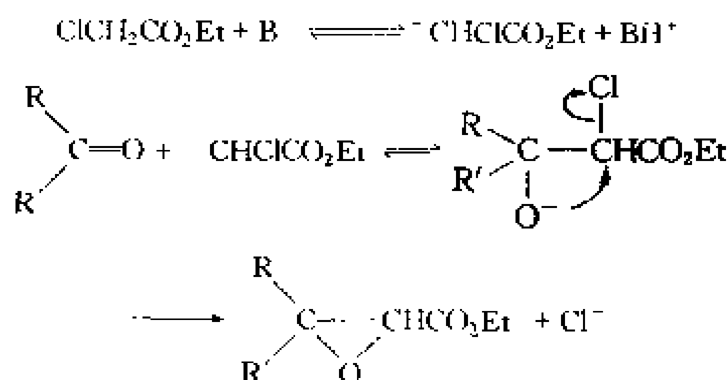
[3] 马奇 J 著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京:高等教育出版社, 1990. 386

(50) Darzens α, β－环氧酸酯缩合

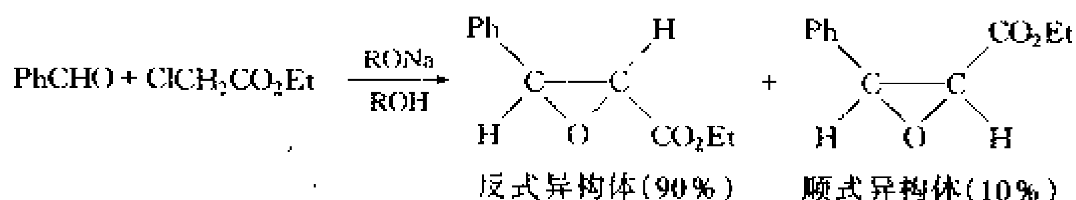
醛或酮与 α－卤代酸酯类化合物经碱催化缩合生成 α, β－环氧酸酯(亦称缩水甘油酸酯)的反应, 称为 Darzens α, β－环氧酸酯缩合, 简称 Darzens 缩合或 Darzens 反应[1～3]。



反应机理包括由 α－卤代酸酯形成的碳负离子与羰基的亲核加成和加成物分子内的亲核取代[4,5]:



环氧丙酸酯的构型有顺式和反式两种。此反应通常以生成酯基与 β－碳原子上体积较大基团呈反式的立体异构体为主[6]:

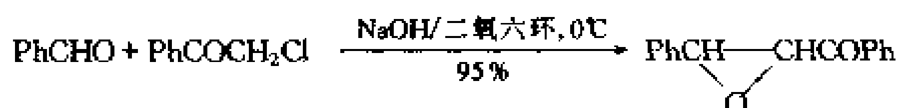


反式异构体(90%)　　顺式异构体(10%)

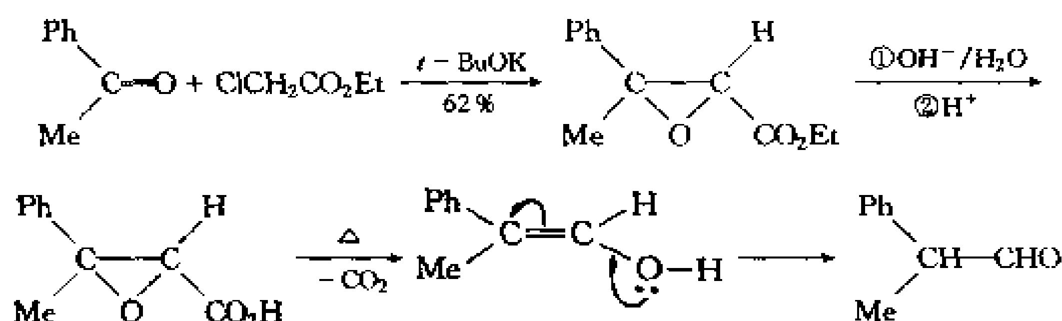
该反应常用醇钠、氨基钠、叔丁醇钾等为催化剂。其中以叔丁醇钾催化效果最好。

此反应适用于脂肪族、脂环族、芳香族、杂环族以及 α, β－不饱和醛类或酮类化合物。芳醛、芳酮参与的反应, 产率高于脂肪醛。

α－卤代的醛(酮、酰胺、砜、N, N－二取代酰胺), 甚至苄氯等也能与醛类或酮类发生类似反应[7]。

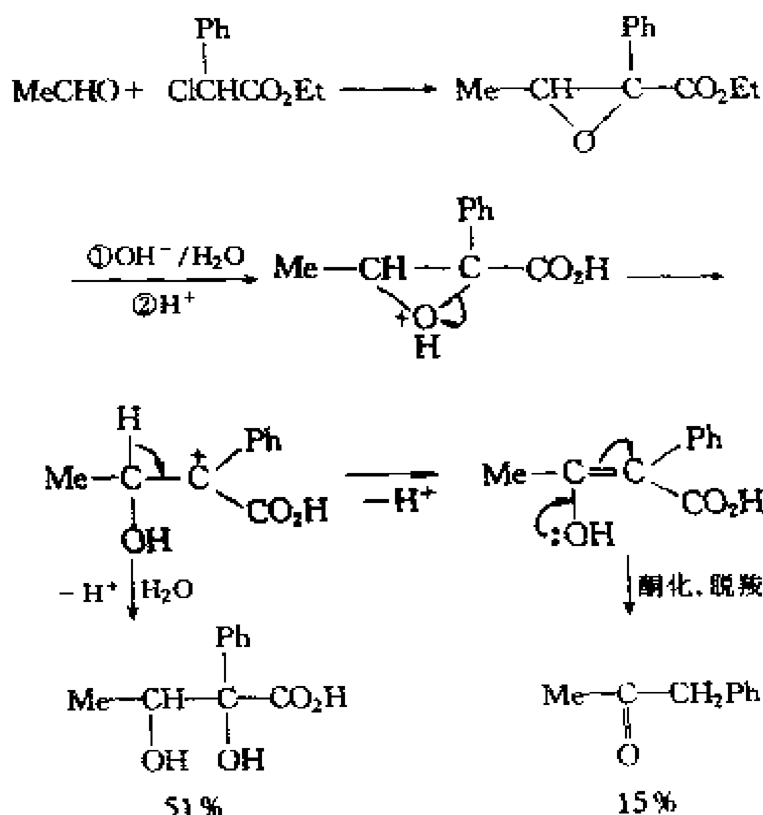


Darzens 缩合广泛应用于有机合成。反应生成的环氧丙酸酯经水解生成对热不稳定的环氧丙酸，后者受热易于脱羧而得到增加一个碳原子的醛、酮。例如：



该反应的副反应主要有：醛或酮的自身缩合；反应产物转化为 α－或 β－酮酸的重排；羰基化合物的氧原子或碳原子上的烃化等。

具有 α－苯基取代基的环氧丙酸酯水解，其所生成的环氧丙酸将因环氧环的质子化而发生反常的脱羧反应[8]：



[1] Newman M S. Organic Reactions Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc,

1949. 413

［2］ Ballester M. Chem Rev, 1955, 55: 283

［3］ Annunziata R. Synth Commun, 1979, 9: 171

［4］ Bachelor F W, et al. J Org Chem, 1969, 34: 3600

［5］ Roux Schmitt M C, et al. Tetrahedron, 1972, 28: 4965

［6］ Tung C C. J Org Chem, 1963, 28: 1514

［7］ 马奇 J 著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京:高等教育出版社, 1990. 166

［8］ Singh S P. J Org Chem, 1970, 35: 2203

(51) Delépine 反应

活泼的卤代烃与六亚甲基四胺在水中作用生成季铵盐，后者在醇中直接用浓盐酸分解生成伯胺的反应，称为 Delépine 反应[1,2]。

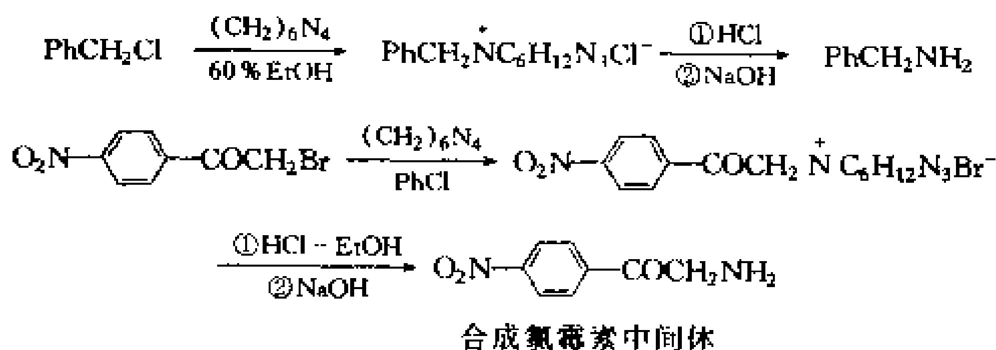


该反应的机理尚未明确。由此反应生成的伯胺中不含仲胺或叔胺等杂质。副产物甲醛在此反应条件下与乙醇缩合生成具有挥发性的甲醛缩二乙醇而除去。

活泼的卤代烃可用卤代烷、烯丙基卤、苄卤、α－卤代酮等。卤代烷中仅适用于伯卤代烷，但相对分子质量大、支链多的卤代烷较难反应。伯卤代烷中碘代烷的反应活性最大，若用溴代烷或氯代烷最好加入等物质的量的碘化钠以催化该反应[3]。

季铵盐在氯化氢的 95% 乙醇溶液中进行分解时，产率一般为 40%～85%。

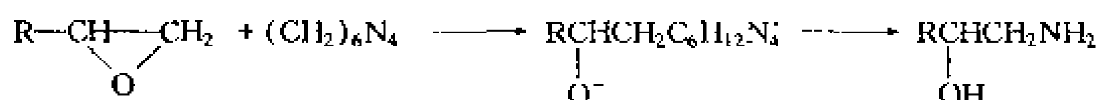
该反应除被用于合成伯胺外，依所用的活泼卤代烃的不同可得到不同的产物[4]。例如：



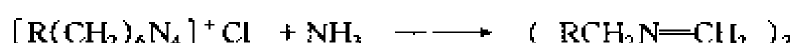
合成氯霉素中间体

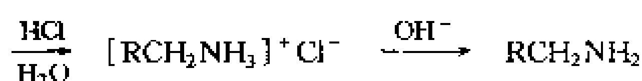
此反应还能由 β - 溴代酸制备 β - 氨基酸；由 1 - 碘 - 2 - 庚炔制备 1 - 氨基 - 2 - 庚炔；由 α - 碘代酸酯制备 α - 氨基酸酯[5~7]。

环氧化物类发生此反应生成 β-乙醇胺衍生物：

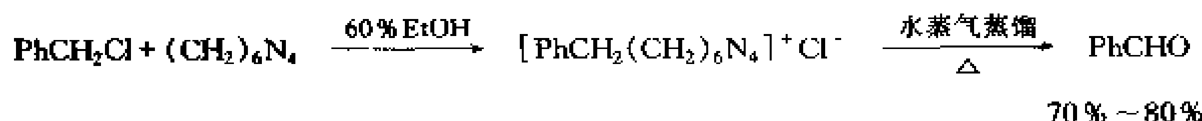


上述形成的各种季铵盐也可先经氨水分解生成亚甲基亚胺衍生物，然后在酸性介质中水解生成伯胺盐酸盐，再经碱化得到伯胺：





苄卤一类活性较大的有机卤化物与六亚甲基四胺生成的季铵盐，若用水、含水乙醇或 50% 乙酸水溶液加热水解则得到醛类化合物，该反应称为 Sommelet 反应[1]，可用于脂肪醛、芳醛及杂环醛的合成。其中以合成芳醛的产率较高(50%～80%)。例如：



[1] Angyal S J. Organic Reactions Vol 8. New York: John Wiley & Sons Inc, 1954. 197

[2] Quessy S N, et al. J Chem Soc Perkin Trans, 1979, I: 512

[3] Galat A, et al. J Chem Soc, 1939, 61: 3585

[4] 顾可权，林吉文编著. 有机合成化学. 上海：上海科学技术出版社，1987. 208

[5] Marszark I, et al. Bull Soc Chim France, 1956: 93

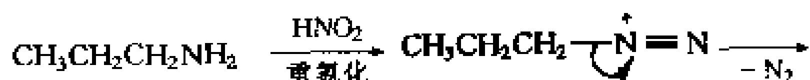
[6] Baniel A, et al. J Org Chem, 1948, 13: 791

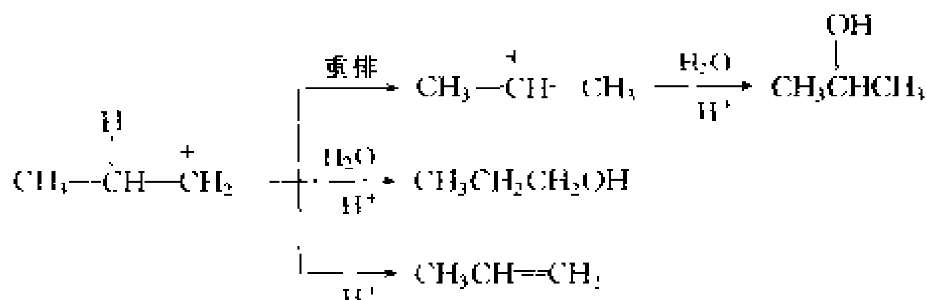
[7] Wendler N L. J Amer Chem Soc, 1949, 71: 375

(52) Demjanov 重排

脂肪族或脂环族伯胺与亚硝酸作用生成异构醇等产物的重排，称为 Demjanov 重排[1~3]。

较高级的脂肪族伯胺在此反应条件下，除生成相应的未重排产物醇外，还生成重排产物异构醇和消除产物烯烃等。反应过程可能形成碳正离子并发生分子内 1,2 - 迁移重排。以丙胺为例，其反应机理可表示如下：

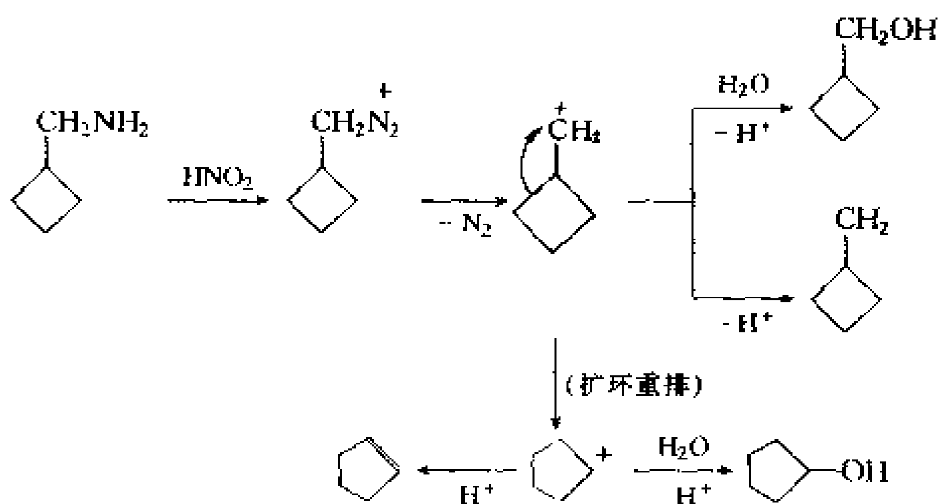




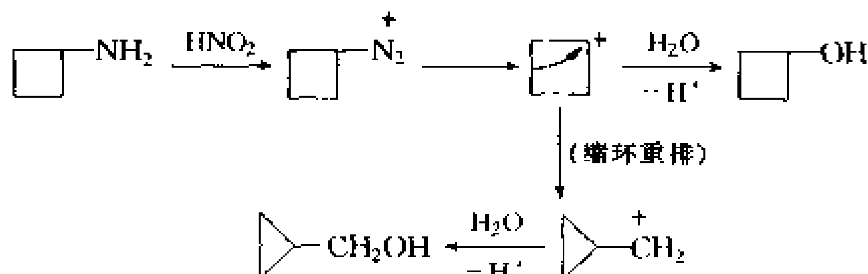
脂环族伯胺在此反应条件下也能经过碳正离子发生此重排，生成比原环多一个碳原子或少一个碳原子的扩环或缩环产物[4,5]。

$C_3 \sim C_8$ 的脂环族伯胺的扩环重排，其中小环的底物由于其较大的角张力得到解除，更有利于重排反应的进行，产率较高[6]。缩环重排已被应用于 C_4 和 C_6 到 C_8 的脂环。由于体系张力增大的缘故，环戊基正离子转变为环丁甲基体系的缩环重排很难进行[6]。

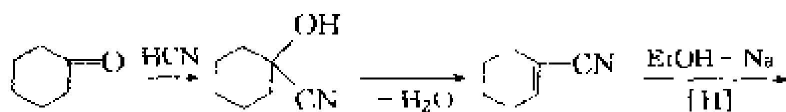
氨基在侧链的底物以扩环产物为主[4]：

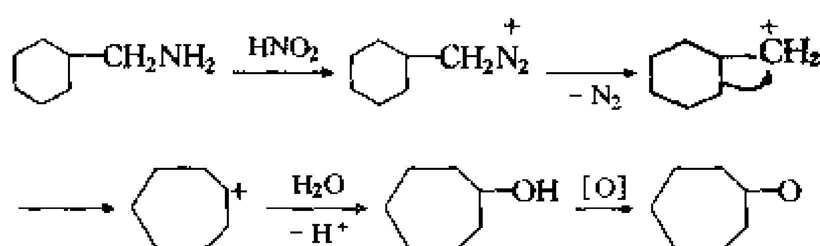


氨基与脂环直接相连的底物以缩环产物为主[5]：



在有机合成中，此重排可用于由低一级环酮合成高一级的环酮：





[1] Smith P A S. Organic Reactions Vol 11. New York: John Wiley & Sons Inc, 1960. 157

[2] Dave V, et al. Can J Chem, 1979, 57: 1557

[3] Murray R K, et al. J Org Chem, 1979, 44: 3504

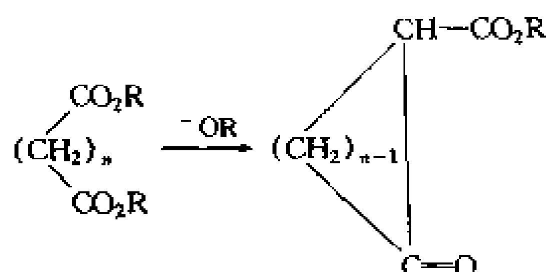
[4] Gutsche C D, et al. Carbocyclic Ring Expansion Reactions. New York: Academic Press Inc, 1968

[5] Redmore D, et al. Adv Alicyclic Chem. New York: Academic Press, 1971, 3: 1～138

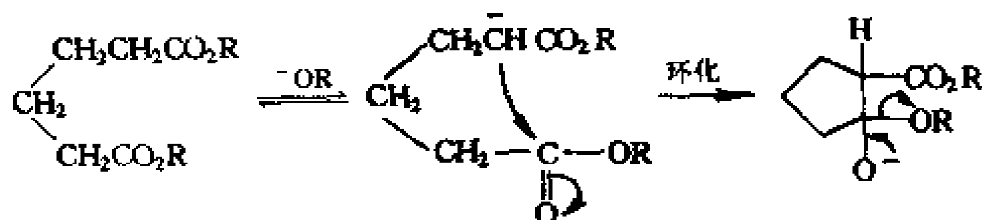
[6] 马奇 J 著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京:高等教育出版社, 1990. 285

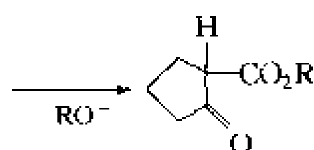
(53) Dieckmann 缩合

二元羧酸酯类在碱性催化剂作用下生成环状 β－酮酸酯类缩合物的反应,称为 Dieckmann 缩合。该缩合物经水解与脱羧可得到脂环酮。此缩合反应可看成是分子内的 Claisen 酯缩合[1,2]。



该反应的机理以己二酸二酯形成其相应的环状 β－酮酸酯为例可表示如下:



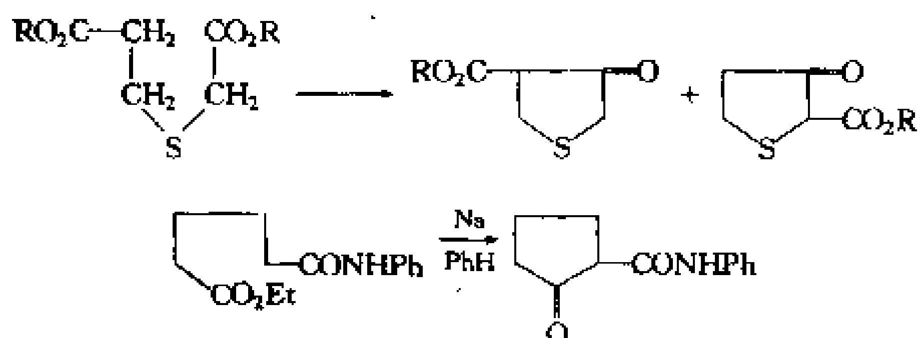


此反应常用乙醇钠、乙醇钾、氢化钠、氨基钠、叔丁醇钾等为碱性催化剂。强碱试剂常可增加产率。苯、乙醚、无水乙醇等为常用溶剂，以二甲亚砜为溶剂常可提高产物的产率。

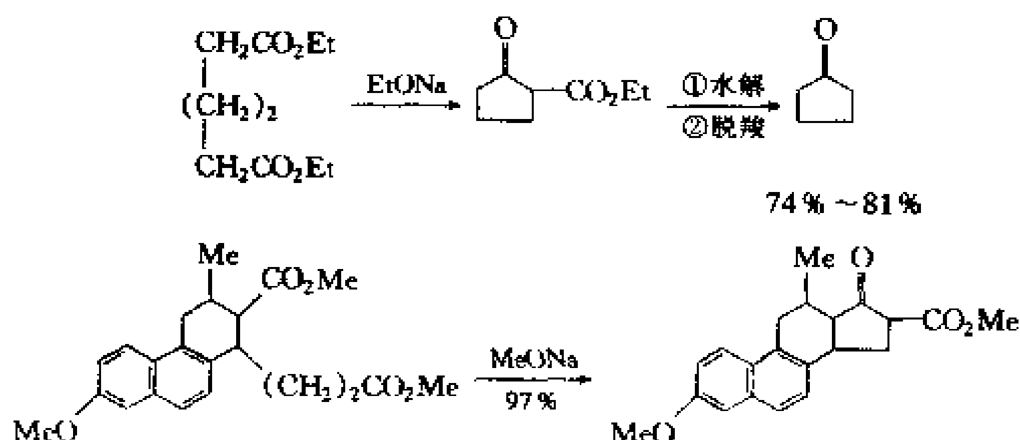
通常，该反应适于合成较稳定的五元、六元或七元环的化合物，产率较高。合成更大环的化合物则产率很低或难以合成。若使反应在高度稀释的溶液中进行，可抑制二酯分子间的缩合而增加二酯分子内缩合的机率，从而可以合成更大的环状化合物。

对称的二酯发生此缩合时，无论哪一个 α－碳原子形成碳负离子，其闭环后形成的缩合产物都相同；对于不对称二酯，虽然可以有两种不同的缩合方式，但通常仍然以酸性较强的亚甲基形成碳负离子为主。此缩合反应的速率也受 α 位取代基的影响。通常依 Et<Me<H 的次序递增。

含杂原子的二酯类以及兼有酯基和酰胺基的底物也可以发生类似的反应：



Dieckmann 缩合广泛应用于合成五元、六元、七元环的脂环酮类化合物，以及某些天然产物和甾族化合物[3]：



与此缩合相竞争的副反应为二酯类经酮醇缩合生成酮醇的反应(见羟醛缩合词条)。

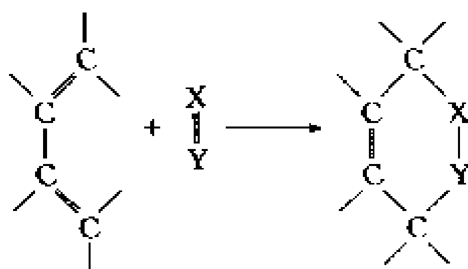
[1] Schaefer J P, et al. Organic Reactions Vol 15. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967. 1

[2] Hurd R N, et al. J Org Chem, 1973, 38: 390

[3] 顾可权,林吉文编著.有机合成化学. 上海:上海科学技术出版社, 1987. 371

(54) Diels-Alder 反应

含活泼双键的化合物(亲双烯体)与含共轭双键的化合物(双烯体)之间发生 1,4-加成生成六元环状化合物的反应,称为 Diels-Alder 反应,也称双烯合成[1~3]。



此反应为经环状过渡态进行的周环反应,反应过程中旧键断裂与新键形成协同进行[4]。其反应机理以 1,3-丁二烯与乙烯间的反应为例表示如下:

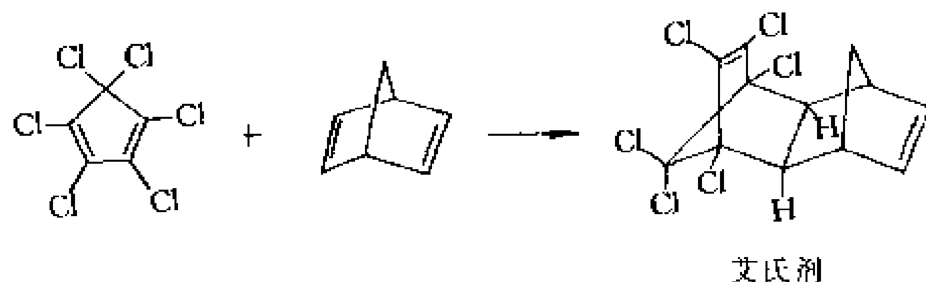


该反应的进行仅需光或热的作用,通常不受催化剂或溶剂极性的影响。运用轨道对称守恒原理可以使该反应的机理得到很好的阐明。

Diels-Alder 反应常见的双烯体有脂肪族、脂环族共轭双键化合物以及某些芳香族类和杂环化合物等。常见的亲双烯体为连有醛基、羧基、酯基、硝基、氰基等吸电基的烯烃或炔烃,以及醌类等。此反应在高温下多为可逆反应,而且为放热反应。

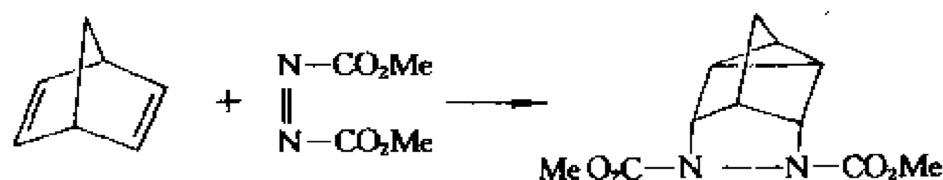
具有供电基的双烯体与具有吸电基的亲双烯体都具有较大的反应活性,使得此反应多数发生于富电子的双烯体与缺电子的亲双烯体之间。例如,1,3-丁二烯与丙烯醛的反应几乎可以得到定量的产率。但是,取代基的碳原子数愈多,或取代基的数目增加都会使反应减缓[5]。

然而,此反应也可以在缺电子的双烯体与富电子的亲双烯体之间进行。据认为,为要进行此反应,双烯体与亲双烯体间应具有互补电子的性质[6]。例如,艾氏剂(aldrin)的合成就是以缺电子的六氯环戊二烯为双烯体:

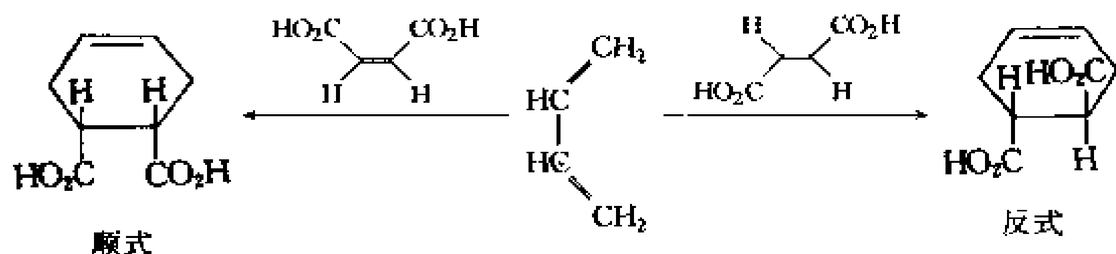


Diels－Alder 反应还可发生于分子内。

某些双键空间位置相近的非共轭二烯也能与亲双烯试剂作用，这时三个 π 键转化为三个 σ 键而形成两个新的环：



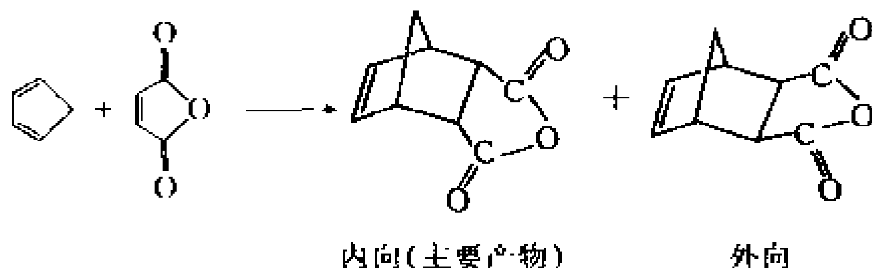
Diels－Alder 反应具有高度的立体定向性，总是发生顺式加成[7]。例如，1，3－丁二烯与顺丁烯二酸反应生成顺－1，2，3，6－四氢化苯二甲酸，而与反丁烯二酸反应则生成其相应的反式衍生物：



该反应的这一立体化学特征表明，只有二烯绕 C—C 单键旋转能形成 s－顺式构象才能发生此反应。因而下列两个化合物由于双键被环固定为 s－反式构象，都不能与亲双烯体发生此反应：

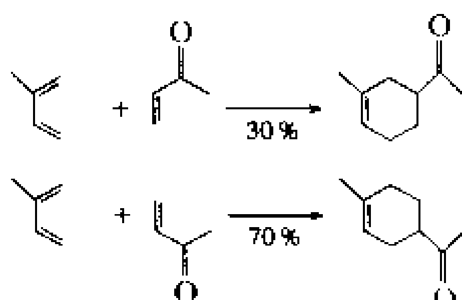


Diels－Alder 反应的另一立体化学特征为，当双烯体与亲双烯体都是环状化合物时，通常优先生成内向构型的加成产物：



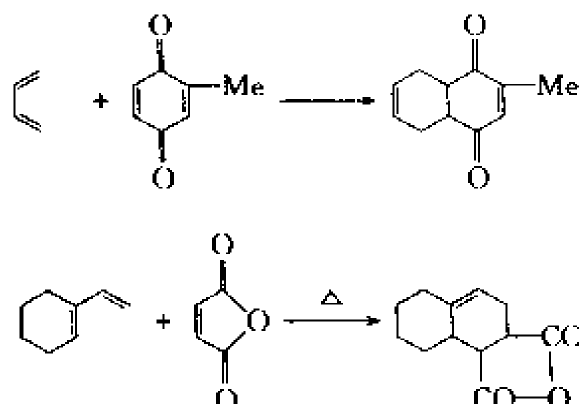
这是由于内向与外向两种构型相比，由底物形成过渡态所需的能量前者低于后者的缘故[8]。此两构型产物的比例还受反应温度、溶剂极性等的影响。提高温度有利于外向构型产物的生成[8]。

不对称 s－顺式构象的二烯与不对称亲双烯体之间的反应，因后者取向的不同可得到两种异构产物：



一般的规律为：与 1－取代丁二烯、2－取代丁二烯和 1,3－二取代丁二烯反应得到的主要产物分别为邻位、对位和 1,2,4－异构体[9]。

Diels－Alder 反应广泛应用于环状有机物的合成，尤其在天然有机物和结构特殊化合物的合成中有着重要的价值。例如：



由呋喃与丁炔二酸二甲酯合成斑蝥素亦有赖于此反应。该反应亦用于定量测定有机物中的共轭双键。

[1] Kloetzel M C. Organic Reactions Vol 4. New York: John Wiley & Sons Inc, 1948. 1

[2] Butz L W. Organic Reactions Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1949. 136

[3] Brieger G, et al. Chem Rev, 1980, 80: 63

[4] Funk R L, et al. Chem Soc Rev, 1980, 9: 41

[5] 乌锡康等. 有机人名反应集 第 1 册. 北京：化学工业出版社. 1984. 283

[6] 恽魁宏等. 高等有机化学. 北京：高等教育出版社，1988. 384

[7] Kametani T, et al. Tetrahedron, 1981, 37: 3

[8] 同[6], 385

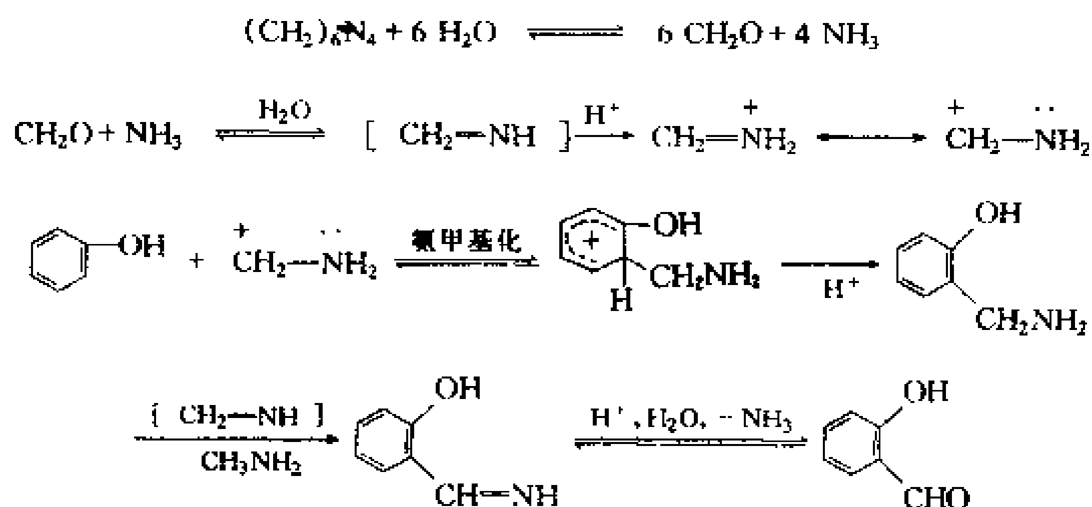
[9] 上尾莊次郎. 有機合成反応 下卷. 昭和 52 年. 496

(55) Duff 甲酰化反应

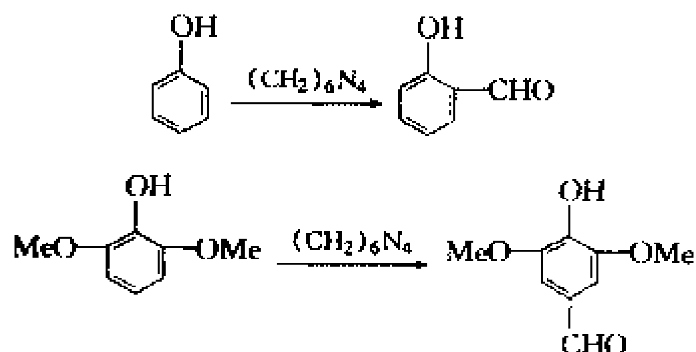
活泼的芳香族化合物(如酚、胺)及其衍生物与六亚甲基四胺在甘油硼酸或其它酸性催化剂存在下反应,然后经过酸性水解生成醛,这种在芳环上引入甲酰基(醛基)的方法,称为 Duff 甲酰化反应[1,2]。其通式以取代酚为例可表示如下:



反应机理为首先经过氨甲基化生成氨甲基取代酚,然后脱氢生成亚胺,后者水解生成醛。其中,脱氢为决定反应速率的步骤[3]:



反应通常用于酚类、芳胺类(或其衍生物)等富电子芳香族化合物的甲酰化,并具有芳环取代位置选择性的特征。醛基一般引入酚羟基的邻位。若酚羟基邻位已有其它取代基,则发生对位甲酰化[4]。例如:



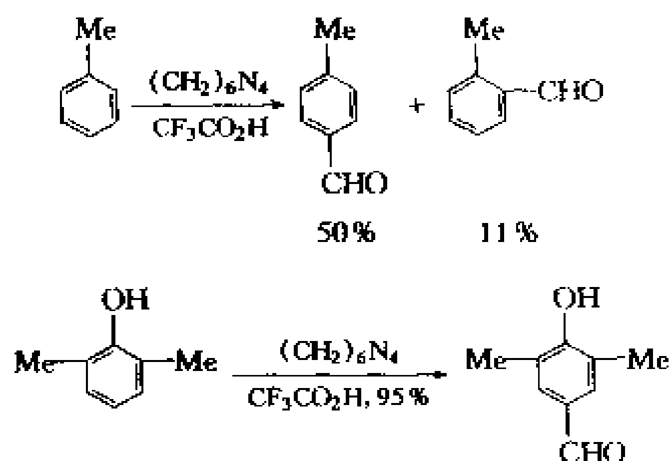
烷基芳胺发生此反应，则得到对位甲酰化产物[4]：



该反应也能发生于稠环烃的羟基衍生物以及噻吩及其衍生物等。芳环上具有吸电基的取代酚(如硝基酚等)难以或不能发生此反应。本反应的副产物为甲基酚及二醛。

该反应的特点为反应迅速，操作简便，产品也较纯，但产率通常较低[5]。

此反应的改进法是以三氟乙酸为催化剂，在这种情况下，可得到高产率的芳醛。这一改进不仅适用于活泼的芳香族化合物，而且也可应用于甲苯、二甲苯等简单芳烃的甲酰化。在该反应条件下，甚至包括酚类在内，反应都具有对位选择性的特征[6,7]。例如：



[1] Barton S D, et al. Comprehensive Organic Chemistry Vol 1. Pergamon Press Ltd, 1979. 1119

[2] Duff J C, et al. J Chem Soc, 1952: 1159

[3] Ogata Y, et al. Tetrahedron, 1968, 24: 5001

[4] Wada F, et al. Bull Chem Soc Japan, 1980, 53: 1473

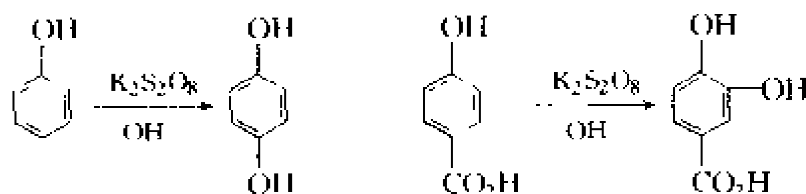
[5] Fergason L N. Chem Rev, 1946, 38: 230

[6] Smith W E. J Org Chem, 1972, 37: 3972

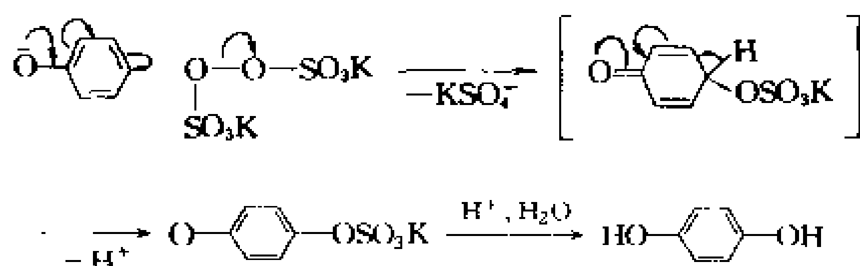
[7] Newman M S, et al. Org Prep Proc Int, 1972, 4: 227

(56) Elbs 反应

一元酚用过硫酸钾或过硫酸铵在碱性介质中氧化生成二元酚的反应，称为 Elbs 反应[1,2]。该反应在通常情况下，羟基化发生于原羟基的对位。对位已有取代基时，则发生于邻位。

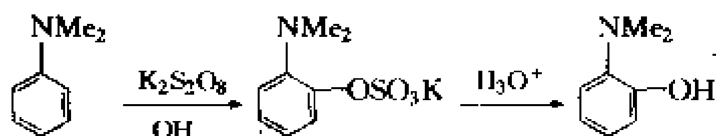


反应机理可能为先生成硫酸酯钾(铵)盐中间体,后者经酸性水解生成产物[3,4]:



底物芳环上的醛基或双键等都不受影响。产品产率较低(约 20% ~ 48%)。由于上述中间体为可分离的盐,因而所得产品较纯。

芳香族叔胺能发生类似反应,但仅得到邻位羟基化产物,而且一般产率较低[5]。



芳香族伯胺用此试剂氧化时,生成硝基化合物。如对硝基苯胺经氧化生成对二硝基苯。

二元酚用此试剂氧化将发生芳环裂解。为防止此副反应发生,可将其一个羟基经甲基化保护后再进行反应。

含氮杂环类、稠环芳烃类、香豆素类以及黄酮类的羟基衍生物也能发生类似的反应。

[1] Sethna S M. Chem Rev, 1951, 49: 91

[2] Lee J B, et al. Quart Rev, 1967, 21: 453

[3] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 708

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed . New York: John Wiley & Sons Inc. 1985, 629

[5] Boyland E, et al. J Chem Soc, 1953: 3623

{57} Eschweiler – Clarke 反应

伯胺或仲胺类化合物与甲醛、甲酸共热发生还原甲基化生成叔胺的反应,

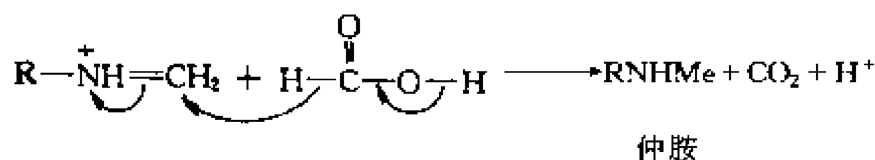
称为 Eschweiler－Clarke 反应[1,2]。甲酸是该反应的还原剂，它在反应中被氧化为二氧化碳。

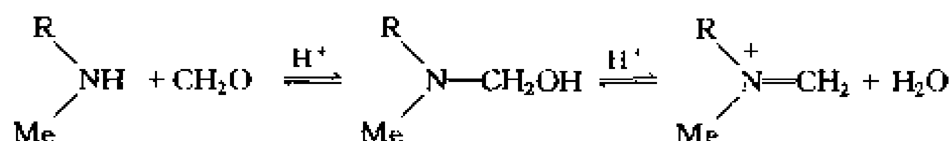


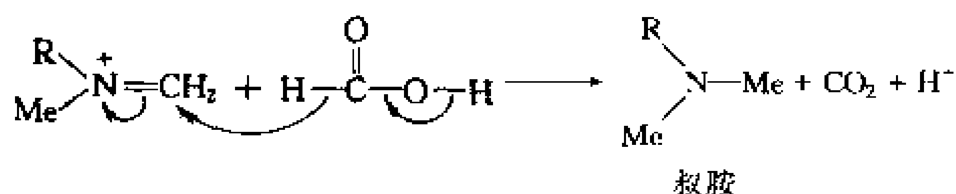


反应机理可表示如下[3]：

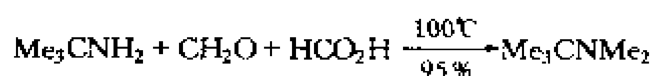




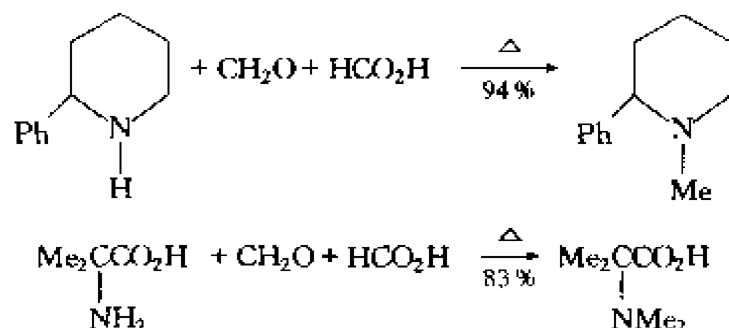




此反应可看成是 Leuckart 反应[4]（见 Leuckart 反应词条）的一种形式。它是一种常用的制备叔胺的方法，通常情况下可得到高产率的叔胺。



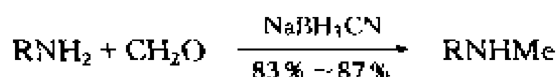
杂环胺类、氨基酸类等也能发生此反应：



对于芳胺类化合物，为防止反应过程中发生 *C*－羟甲基化，只有在胺基的邻位或对位有取代基时才能应用此反应。

此反应也可以用硼氢化钠或氰基硼氢化钠代替甲酸为还原剂[5,6]。例

如，在氰基硼氢化钠存在下，甲醛与伯胺反应生成仲胺：



[1] Sanchez B L. J Org Chem, 1971, 36: 829

[2] Cherayil G D. J Pharm Sci, 1973, 62: 2054

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 703

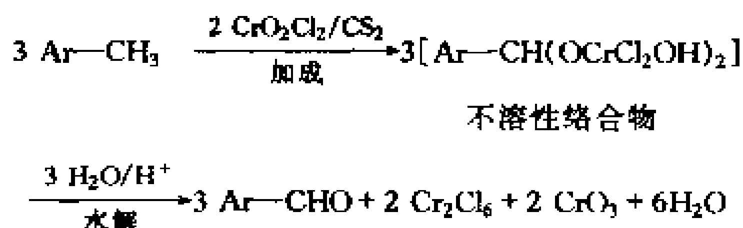
[4] Moore M L. Organic Reactions Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1949. 301

[5] Sondengarn B L, et al. Tetrahedron Letters, 1973: 261

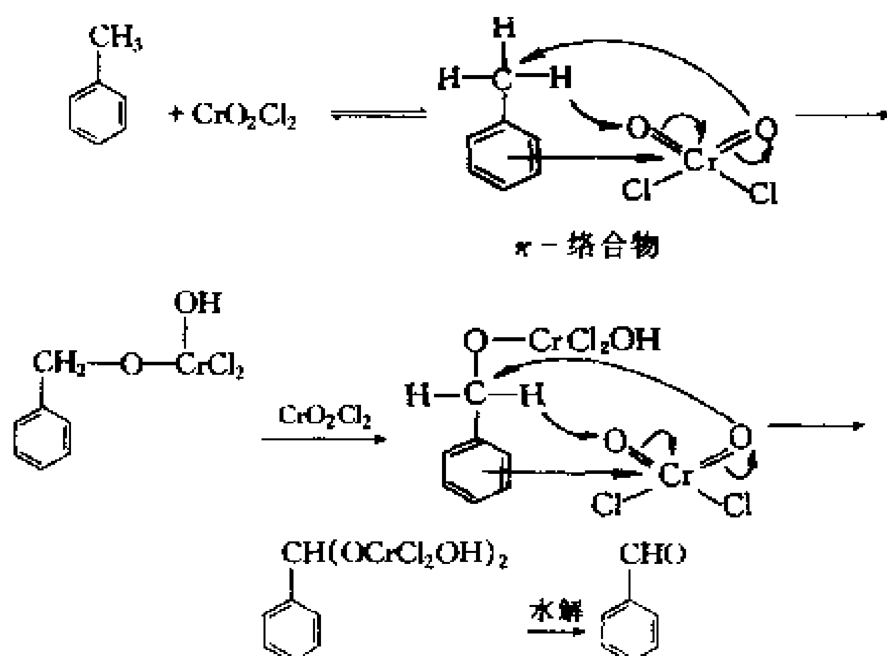
[6] Watanabe K, et al. J Org Chem, 1980, 45: 357

(58) Etard 反应

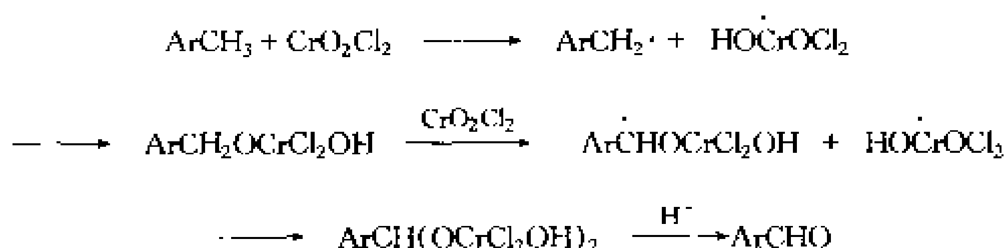
芳烃的甲基衍生物用铬酰氯在 CCl_4、$CHCl_3$、CS_2 等溶剂中进行氧化，生成有色的络合物沉淀，后者再经稀酸水解生成相应芳醛的反应，称为 Etard 反应[1,2]。



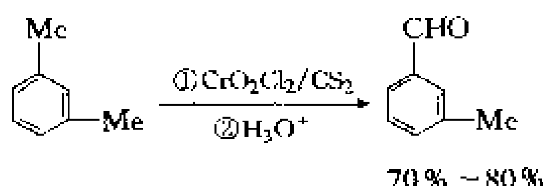
生成的不溶性络合物的结构尚未最后确定[3]，其反应机理也有两种观点。①离子型反应[4]：



②自由基反应[5]：

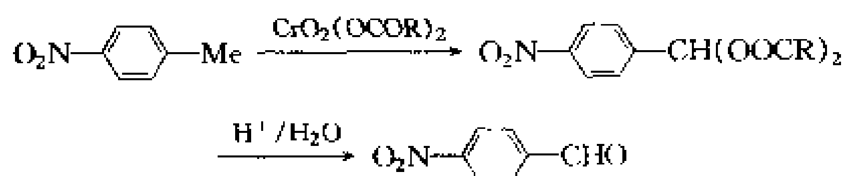


Etard 反应的特点为产率高，芳环上有多个甲基时，仅其中一个甲基被氧化为甲酰基[6]：

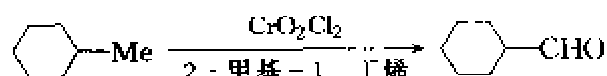


而且芳环上带有—NO_2，—X，—CN，—CO_2R 等基团均无影响[7]。

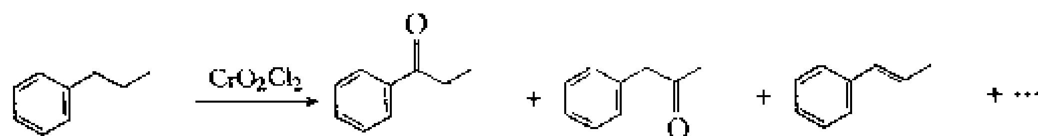
过度氧化为该反应的主要副反应，用 $CrO_2(OCOR)_2$（其中 R = Me，Ph，CCl_3 等）代替铬酰氯可以抑制此副反应发生。这是因为氧化过程中先形成羰基双羧酸酯，从而避免醛基被进一步氧化，然后再水解得到醛：



烯烃对此反应有促进作用。例如在烯烃存在下，脂环族化合物中的甲基也可以被氧化为甲酰基：



具有长侧链的芳烃进行此反应时，生成多种氧化产物，因而不宜用于合成。例如：



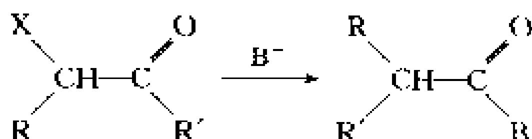
进行此反应时，应注意及时采用蒸馏或萃取法使生成的芳醛分离，以免其进一步被氧化为羧酸。该反应生成的络合物中间体具有爆炸性，大量制备时

尤其应该注意安全。

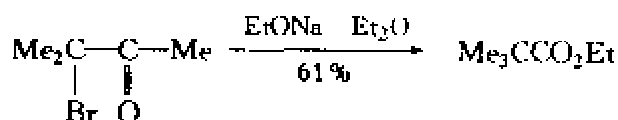
[1] Hartford W H, et al. Chem Rev, 1958, 58: 1
[2] House H O. Modern Synthetic Reactions. California: Benjamin W A, 1972. 289
[3] 马奇J著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京: 高等教育出版社, 1990. 390
[4] Stairs R A. Can J Chem, 1964, 42: 550
[5] Wiberg K B, et al. Tetrahedron, 1964, 20: 1151
[6] 李良助. 有机合成中的氧化还原反应. 北京: 高等教育出版社, 1989. 241
[7] Walton A F, et al. J Amer Chem Soc, 1945, 67: 1501

(59) Favorsky 重排

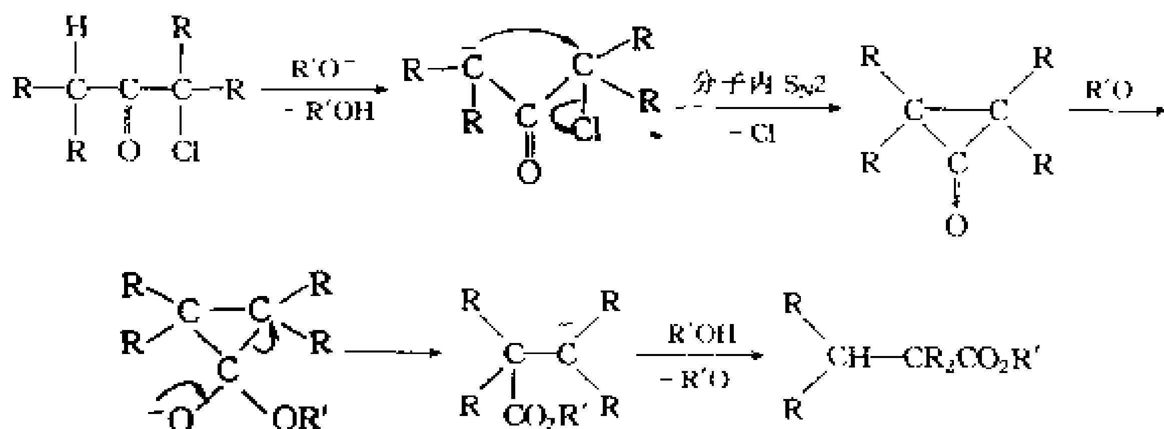
α－卤代酮类在碱性催化剂(ROK, RONa, NaOH 等)作用下发生分子重排,生成具有相同碳原子数的羧酸或其衍生物(酯、酰胺等)的反应,称为 Favorsky 重排[1,2]。



X＝Cl, Br, I; B ＝OH^-, OR^-, NH_2^-, NR_2^- 等;R 为烷基、芳基、脂环基等;R′为氢、烷基。例如:

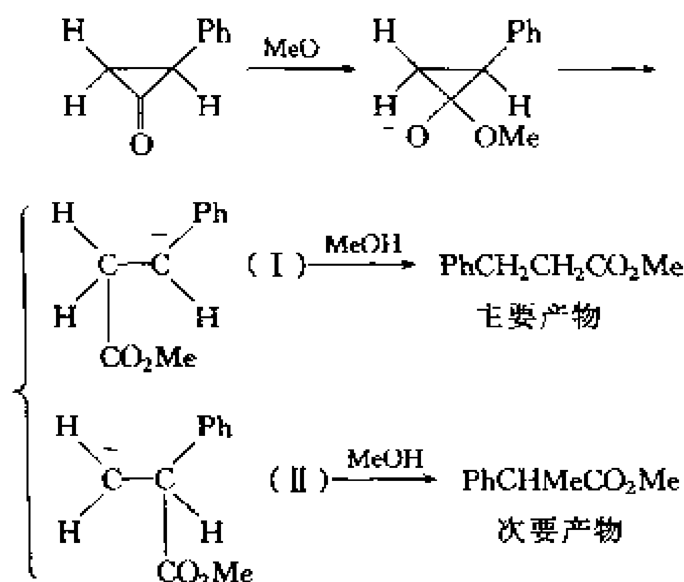


此反应机理至今尚无定论。一般认为是经过环丙酮中间体的亲电重排[3]:



当生成的中间体为不对称环丙酮时,开环的方向取决于生成的碳负离子的稳定性。下列环丙酮中间体开环,由于(Ⅰ)中苯环可分散负电荷而使碳负

离子稳定，即稳定性（Ⅰ）>（Ⅱ），将得到以 $PhCH_2CH_2CO_2Me$ 为主的产物：

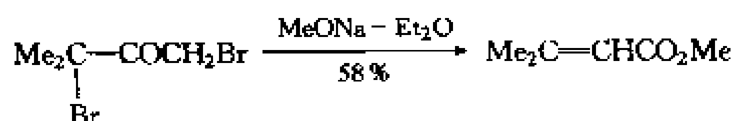


用此反应合成羧酸的场合，当底物为脂肪族 α－卤代酮时，重排定向取决于底物结构、反应条件等；而当底物为脂环族 α－卤代酮时，则上述影响较小，这时经缩环重排生成环上少一个碳原子，而羧酸碳原子数不变的环烷羧酸[4]。当其由 C_6～C_{10}的 α－卤代环酮制备时，环烷羧酸的产率一般为 40%～75%。

许多张力较大的小碳环化合物都可以应用此反应合成。例如。由 2－卤代环丁酮合成环丙烷甲酸，由 2－卤代环戊酮合成环丁烷甲酸等。利用此重排还可以由 α,α'－二卤代酮合成 α,β－不饱和羧酸。

在应用此反应合成酯的场合，尤其适合于高度支链的羧酸酯和环烷甲酸酯的合成[1]。当其由 C_6～C_{10}的卤代环酮合成时，经过缩环重排可得到产率大致为 40%～75% 的环烷甲酸酯[5]。

二卤代酮重排，则伴随卤化氢的消除生成 α,β－不饱和羧酸酯[6]：



［1］ Kende A S. Organic Reactions Vol 11. New York: John Wiley & Sons Inc, 1960. 261

［2］ Chenier P J. J Chem Ed, 1978, 55: 286

［3］ 马奇 J 著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京：高等教育出版社，1990. 292

［4］ 黄宪等. 有机合成化学. 北京：化学工业出版社，1983. 483

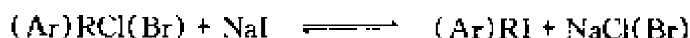
［5］ Goheen D W, et al. Organic Syntheses Coll Vol 4. N Y: Queens College, Flush-

ing, 1963, 594

[6] Schamp N, et al. Tetrahedron Letters, 1967; 2697

(60) Finkelstein 反应

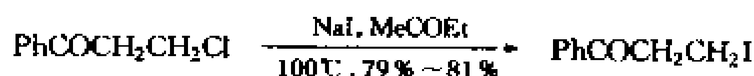
脂肪族(或某些芳香族)氯化物(或溴化物)与 NaI (或 KI, CaI_2, AlI_3 等)反应,发生卤素交换生成相应碘化物的反应,称为 Finkelstein 反应[1],也称为卤素交换反应。



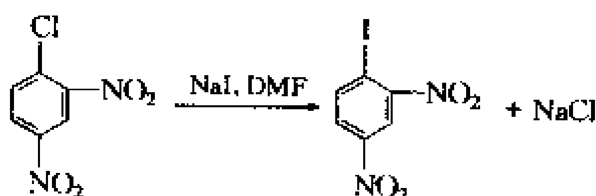
该反应的机理为双分子亲核取代[2]。溴化物较氯化物容易起反应。卤化物的活性次序依伯>仲>叔的次序递减。对于不同烃基的卤化物,其活性次序为 Me>Et>较高级伯烷基>i - Pr>t - Bu。乙烯基卤化物及芳基卤化物的反应活性更低。反应性能的这一差异可以用于它们之间的鉴别。

此反应为可逆反应,为使平衡有利于生成碘化物,常用碘化钠的丙酮(或丁酮、四氯化碳、二甲基甲酰胺等)溶液。此时生成的氯化钠(或溴化钠)难溶于丙酮而析出,而且有利于产物的分离与精制。选择正丁醇等高沸点溶剂并提高反应温度,可以使卤素交换的速度增加。

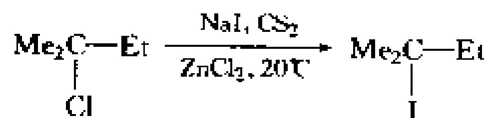
底物中卤素的 β 位碳原子上具有羧基、羰基、双键或苯基等基团时,卤素的活性增加:



芳香族卤化物仅在芳环的邻、对位具有吸电基时才能发生此反应。例如:



难以发生此反应的叔氯化物在含微量 $FeCl_3$ 或 $ZnCl_2$ 的非极性溶剂中,用过量 NaI 处理也可以转变为碘化物。此法甚至可以合成空间位阻较大的叔碘化物[3]:

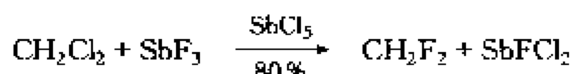


1,2-二卤化物与碘化钠的丙酮溶液作用,则生成烯烃:



卤素交换反应为由较价廉的氯化物合成碘化物提供了一种有效的合成方法，而且一般产率很高。

卤素交换反应还是合成脂肪族氟化物的主要方法。常用的氟化试剂为氟化钾、氟化锌、氟化锑和氟化氢等。加入少量五氯化锑可以加快氟交换的速度并提高产率[5]：



芳香族卤化物通常不能发生这种氟交换，当其芳环的邻、对位上有如硝基一类吸电基时，则可发生此反应：



[1] Ingold C K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry. 2nd ed. London: Cornell University Press, 1969. 435

[2] 马奇 J 著. 高等有机化学 上册. 陶慎熹等译 北京：人民教育出版社，1981. 331

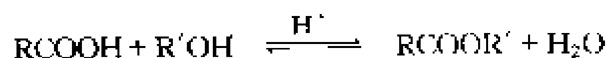
[3] Miller J A, et al. J Chem Soc Perkin Trans, 1976, I: 416

[4] Filippo J S, et al. J Org Chem, 1975, 40: 3295

[5] Henne A L. Organic Reactions Vol 2. New York: John Wiley & Sons Inc, 1944. 2

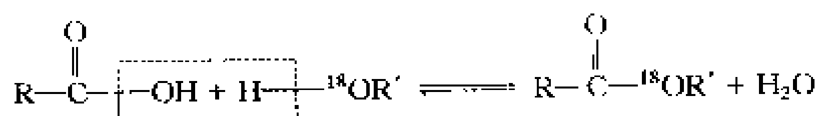
(61) Fischer 酯化

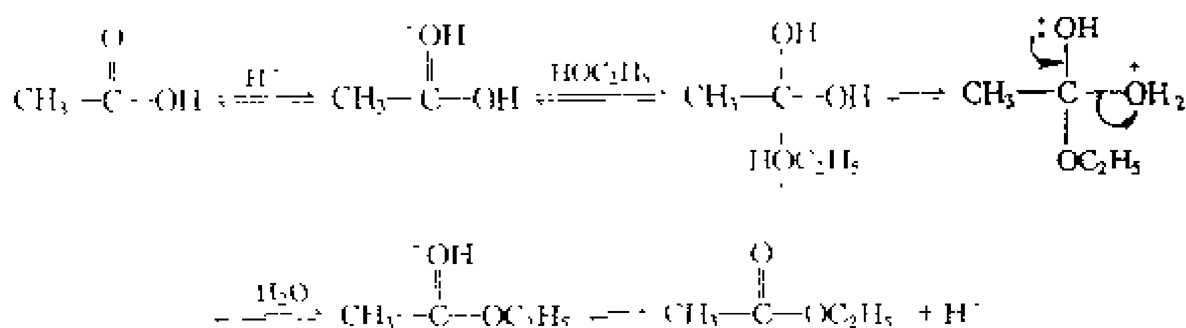
羧酸与醇在酸催化作用下生成酯的反应，称为 Fischer 酯化[1]。



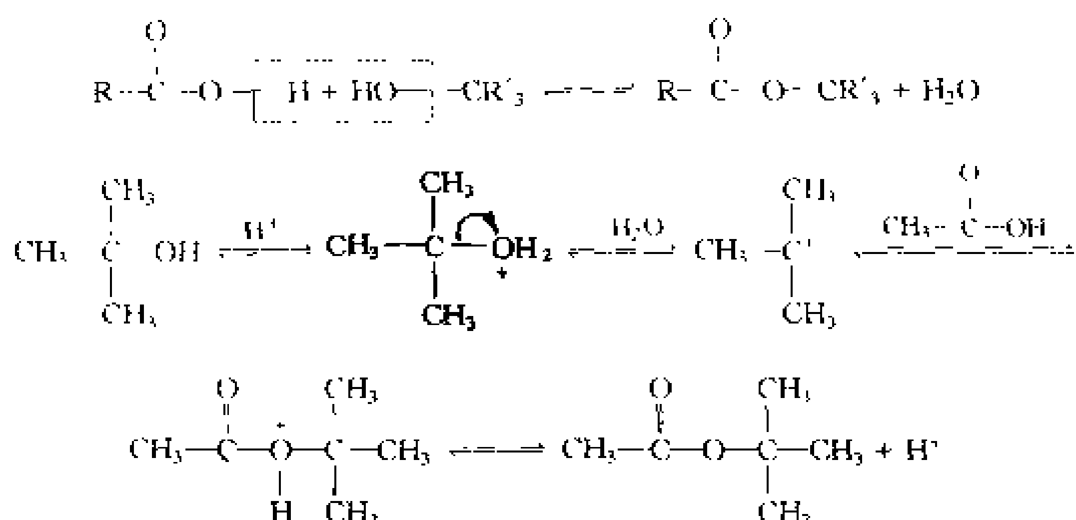
此反应的机理取决于羧酸与醇的结构及反应条件。通常情况下，羧酸与伯醇或仲醇的酯化为酰氧键断裂的机理；而与叔醇的酯化为烷氧键断裂的机理[2]。

酰氧键断裂：





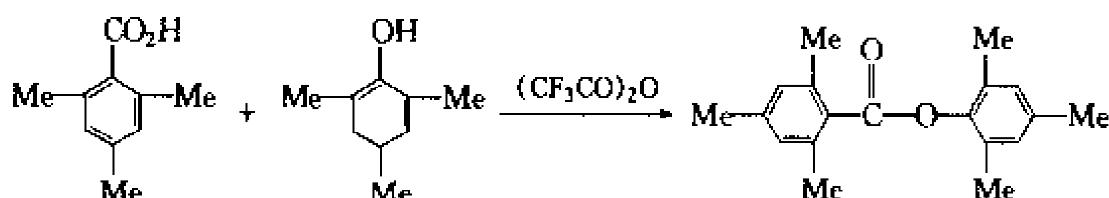
烷氧键断裂：



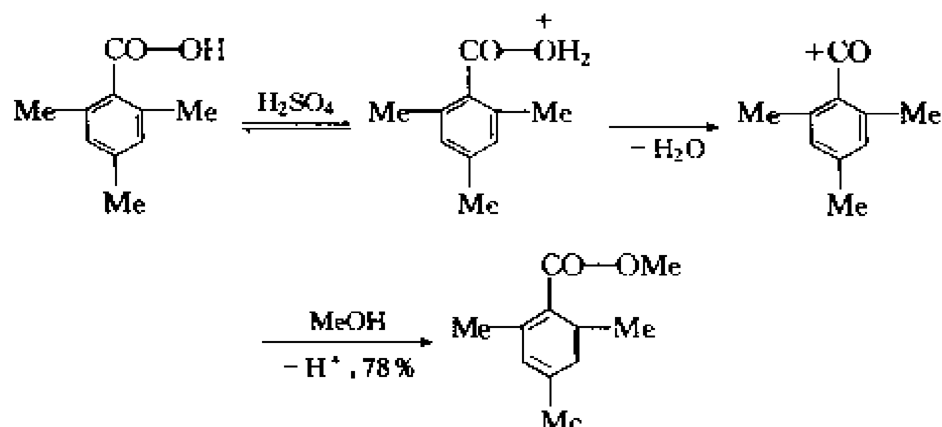
酯化为可逆反应，除去生成的水（如用干燥剂）、共沸法蒸出酯，或增加反应物之一（羧酸或醇）的用量都有助于提高酯的产率。

除反应物的投料比外，羧酸与醇的结构、反应温度、催化剂等也都是影响酯化反应的主要因素[3]：甲酸酯化速率最快，羧基邻近有侧链的羧酸比直链羧酸酯化速率慢，侧链愈多，空间位阻愈大时，酯化速率也愈慢。芳酸及与苯环具有共轭双键的羧酸酯化速率都较慢。醇中甲醇酯化速率最快，其它直链伯醇的酯化速率大致相同。具有双键的烯丙醇、苄醇的酯化速率慢。相同碳原子的三类醇的酯化速率为：伯醇＞仲醇＞叔醇。叔醇很难酯化，它更容易经消除生成不饱和化合物。

通常，温度升高酯化反应速率加快。该反应常用干燥氯化氢、硫酸、苯磺酸、对甲苯磺酸等为催化剂。此外，磺酸型强酸性阳离子交换树脂[4]、分子筛[5]、四氯铝醚络合物（$HAlCl_4\cdot 2Et_2O$）、三氟化硼乙醚络合物[6]、二环己基碳化二亚胺（DCC）[7]和偶氮双羧酸二乙酯（Ⅲ）[8]等都是新型的酯化催化剂。三氟乙酐[$(CF_3CO)_2O$]作为催化剂可使空间位阻较大的羧酸和醇（或酚）发生酯化：



为实现如上述 2,4,6－三甲基苯甲酸一类难以酯化的羧酸的酯化反应，也可以先将其溶于 100％硫酸中形成酰基正离子，再与醇作用，此时可顺利地进行反应，且产率较高[9]：



[1] Bender M L. Chem Rev, 1960, 60: 53

[2] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3re ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 466

[3] 上尾荘次郎. 有機合成反応　下巻. 昭和 52 年. 305

[4] Vesley G F, et al. J Org Chem, 1971, 36: 2548

[5] Harrison H R. Chem and Ind, 1968: 1568

[6] Warner P, et al. Tetrahedron Lett, 1970: 4011

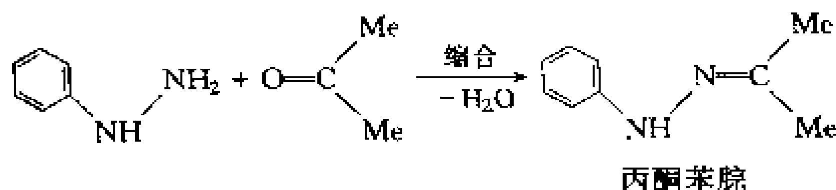
[7] Neelakantan S, et al. Tetrahedron, 1965, 21: 3531

[8] Bose A K, et al. Tetrahedron Lett, 1973: 1619

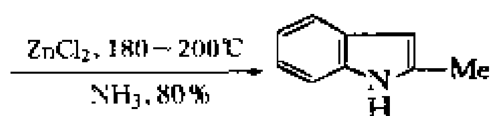
[9] 邢其毅等. 基础有机化学　上册. 北京：人民教育出版社, 1980. 436

(62) Fischer 吲哚合成法

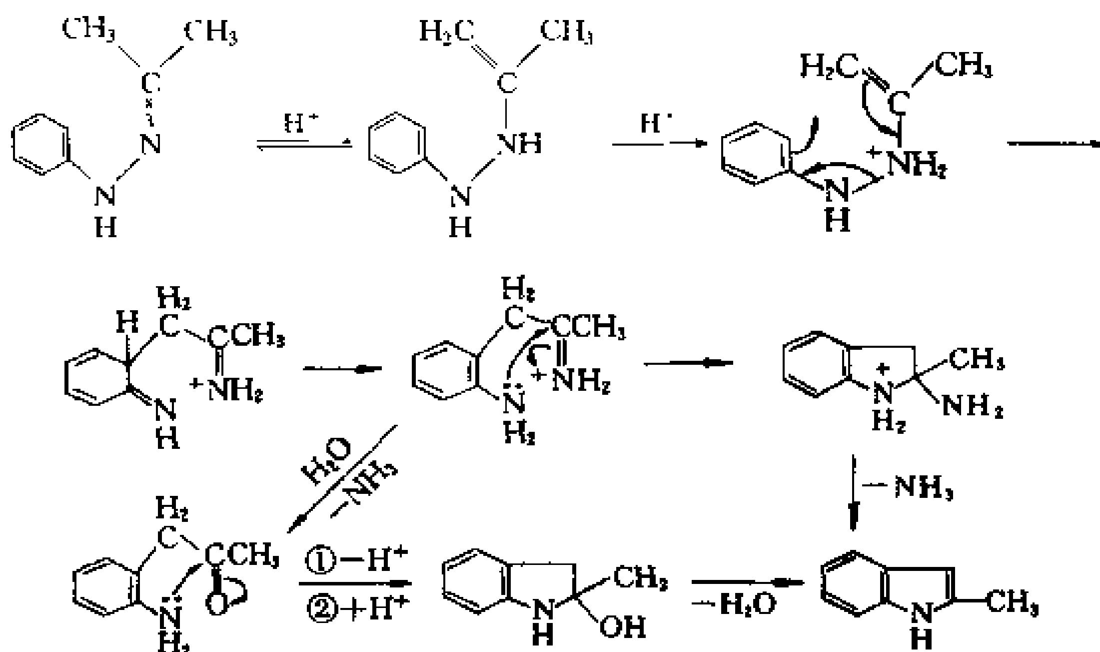
醛、酮、羰基酸及其酯类的芳腙(羰基的 α 位及芳基的邻位至少应有一个未被取代的氢原子)衍生物，在 $ZnCl_2$ 或 $CuCl_2$，HCl，PPA，BF_3，H_2SO_4，无水 HOAc，HCl－醇溶液等酸性催化剂存在下，加热发生分子内缩合、重排及脱氨环化等反应，生成吲哚类化合物的合成方法称为 Fischer 吲哚合成法[1－3]。



丙酮苯腙

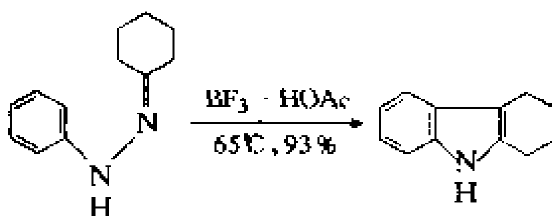


一般认为此反应的机理如下[4]：

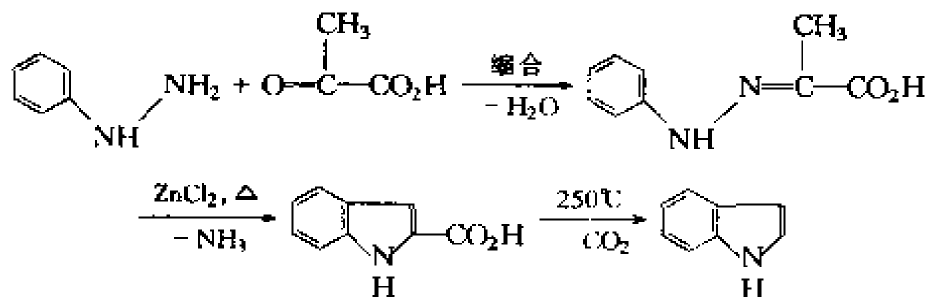


此反应是合成吲哚类衍生物最重要的方法。反应简便易行，且通常产率较高。

除乙醛外，各种醛的芳腙均能发生此反应。该反应也适用于脂环酮、杂环酮的芳腙以及某些稠环腙类。

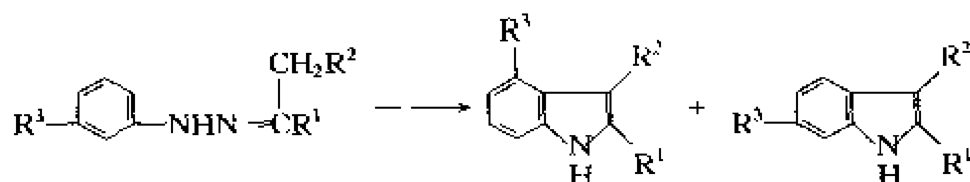


丙酮酸的芳腙由此反应生成的 α－吲哚甲酸，脱羧后生成吲哚[5]：



芳腙的芳环上有吸电基时将降低反应活性。对于间位取代的芳腙，可以

经过两种不同的方式环化，得到异构产物：



此合成法的主要副反应为芳腙的水解、醇解以及可能发生的形成吡啶环的一类环化反应等。

[1] Robinson B. Chem Rev, 1963, 63: 373

[2] 同[1], 1969, 69: 227

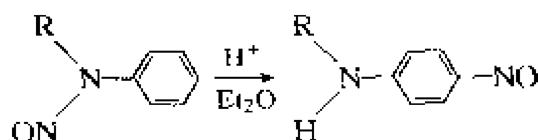
[3] Grandberg I I, et al. Russ Chem Rev, 1974, 43: 115

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 1032

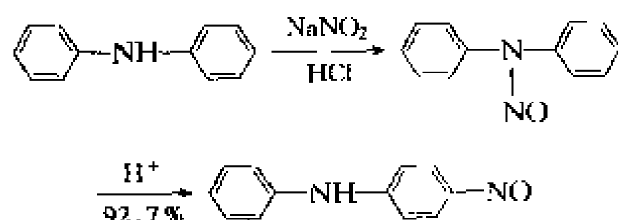
[5] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 1014

(63) Fischer－Hepp 重排

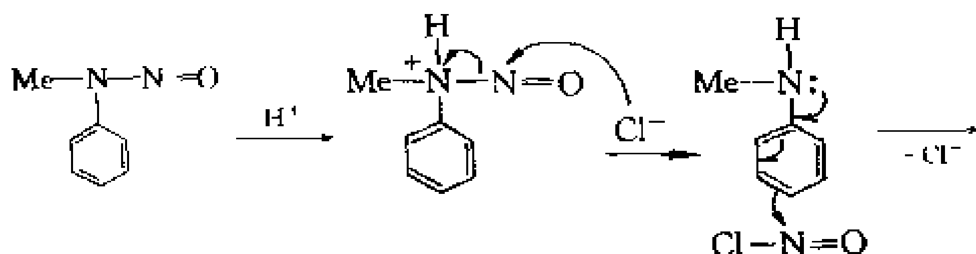
N－亚硝基芳胺在盐酸或氢溴酸催化作用下，于乙醚或乙醇、乙酸、水等溶剂中，发生亚硝基转移至芳环上生成对亚硝基芳胺的反应，称为 Fischer－Hepp 重排[1,2]。

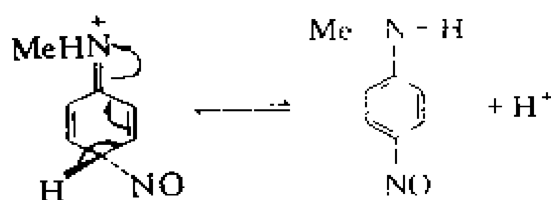


例如：



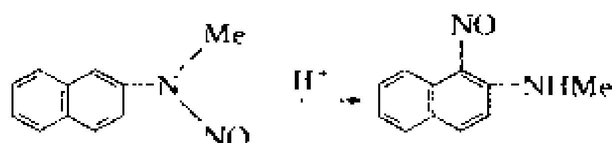
一般认为本反应的机理为分子间的反应：在盐酸作用下，N－亚硝基化合物首先解离为仲胺与 NOCl，然后进行亚硝基化[1]：





另一种观点认为其机理可能为分子内重排，而且类似于 N—硝基苯胺重排为邻或对硝基苯胺的反应[3]。

通常此反应主要生成对位亚硝基化产物，而萘系化合物，如 N－甲基－N－亚硝基－β－萘胺则主要生成 α－亚硝基化合物：



此重排最好在尿素或硫脲存在下进行。当用氯化氢的醇溶液不起反应时，可以改用其乙酸溶液或用浓盐酸。

若芳胺的氨基上有一叔烷基时，则不能发生此重排。

此反应可应用于制备染料中间体。例如，先将 4－甲氧基二苯胺亚硝基化生成 N－亚硝基化合物，然后在酸性介质中重排为 C－亚硝基化合物，再将其还原为 4－氨基－4′－甲氧基二苯胺，后者经重氮化为重氮盐，即可与适当的偶联组分偶联生成偶氮染料[4]。

[1] Shine H J. Aromatic Rearrangements. New York: Elsevier, 1967. 231

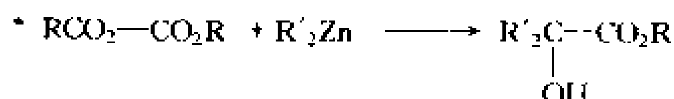
[2] Jobal S, et al. J Chem Soc Perkin Trans, 1980, Ⅱ: 165

[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 502

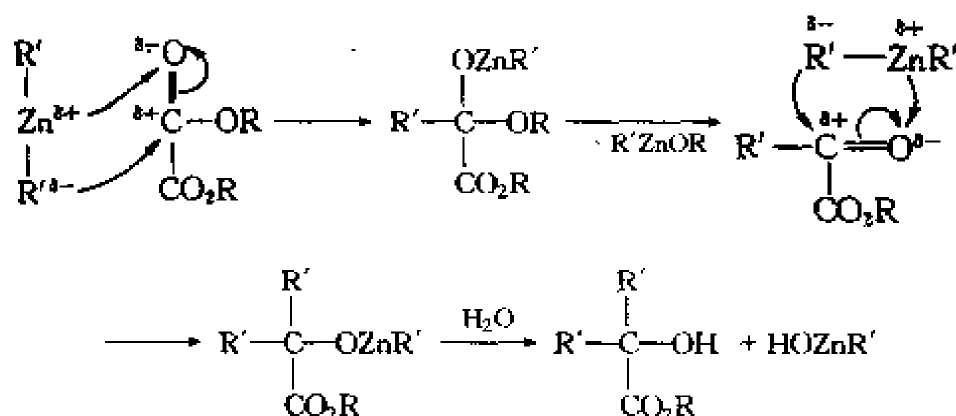
[4] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第 2 版. 上海：上海科学技术出版社, 1983. 359

(64) Frankland－Duppa 反应

草酸二烷基酯类与二烷基锌作用(或在锌或锌汞齐存在下与卤代烷反应)，再经水解最后生成 α－羟基酸酯的反应，称为 Frankland－Duppa 反应[1]。

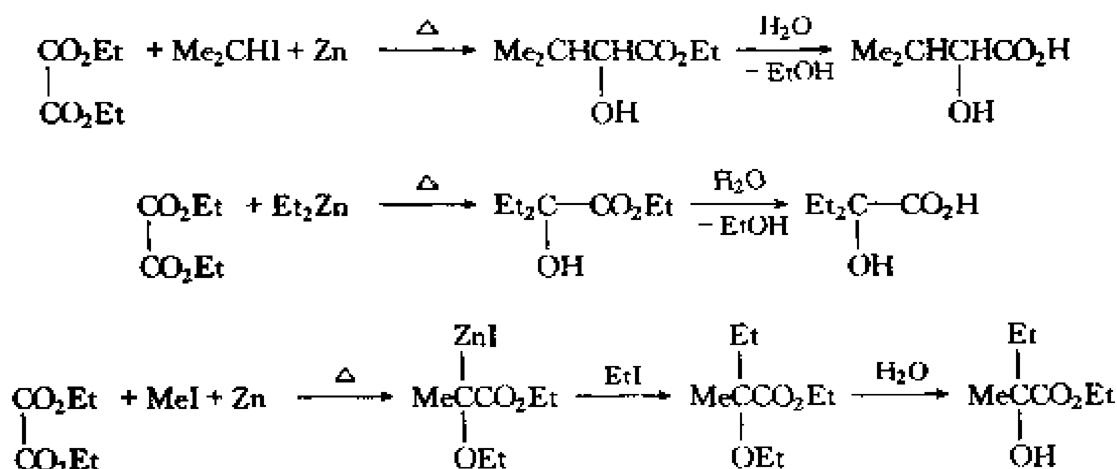


此反应的机理首先是烷基锌与草酸二烷基酯中的一个羰基发生亲核加成生成加成物，然后该加成物失去烷基烷氧基锌生成酮酸酯，后者的羰基再继续与另一分子烷基锌加成，最后加成物经水解生成 α－羟基酸酯[2]：



实际上通常用草酸二烷基酯与卤代烷和锌反应，然后水解得到 α - 羟基酸[3]。其中卤代烷以碘代烷为最佳。加入盐酸或碘可以使锌的活性增加。

该反应可用于合成一烷基(或二烷基)取代的 α - 羟基酸或 α - 羟基酸酯。也可以在酯分子中引入两种不同的烷基：



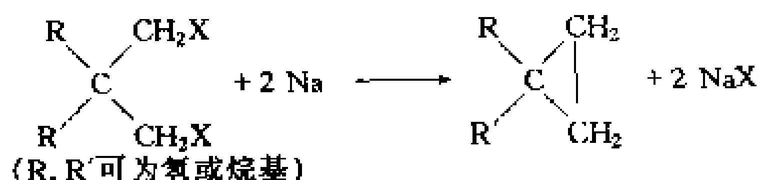
[1] Krause E, et al. Die Chemie der Metauorganischen Verbindungen. Berlin, 1937. 225

[2] Nützel K. Methoden der Organischen Chemie Vol 13/2a. Houben - Weyl, 1973. 741

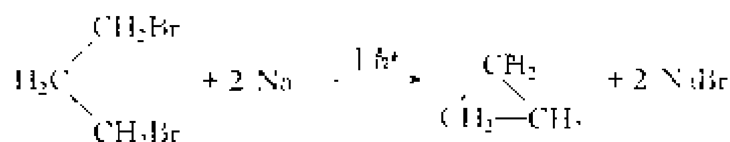
[3] 小竹無二雄. 新版有機化学. 昭和 24 年. 260

(65) Freund 反应

开链二卤代烃在金属钠作用下发生分子内环化，生成脂环烃类的反应，称为 Freund 反应[1,2]。底物为 1,3 - 二卤代烃类化合物时，其通式可表示如下：



此反应实际上可看成是分子内的 Wurtz 反应(见 Wurtz 反应词条):

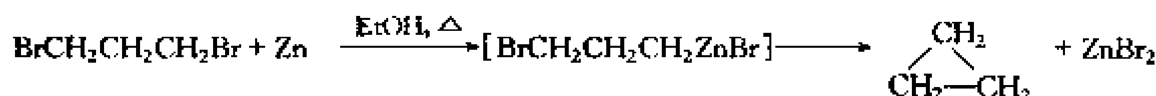


该反应也可以用于制备四元环至七元环的脂环烃类,但其中以制备三元环化合物时产率最高。底物的碳链愈长,副作用愈多,产率也愈低。例如,当此法由 1,4－二溴丁烷制备环丁烷时,产率仅 7%,主产物为含量达 70%的正丁烷。为此,环丁烷的制备最好以锂汞齐代替金属钠[3]:

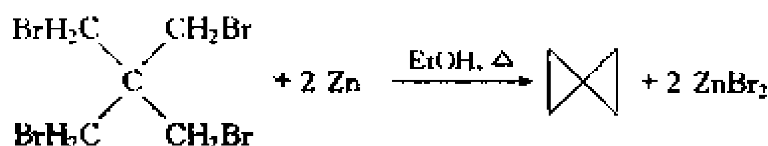


脂环烃的产率还取决于二卤代烃的类型,依次为:伯－伯>伯－仲>仲－仲。叔卤代烃在该反应条件下发生消除反应生成烯烃。

当底物为 1,3－二卤代烃时[4],用锌代替钠可得到较高产率的环丙烷类化合物,称为 Gustavson 反应。该反应的机理可能经过中间体有机锌化合物:



四溴甲基甲烷可经过此反应得到 70%产率的螺[2.2]戊烷[5]:



Hass 合成法为环丙烷的工业制法[6]。此法利用天然气中的丙烷先经氯化生成 1,3－二氯丙烷,再用锌粉于乙醇中,以碘或碘化钠为催化剂,经过脱氯环化合成环丙烷,产率可达 80%。

[1] Ebel H F. et al. Methoden Der Organischen Chemie Vol 13. Stuttgart: Georg Thieme, 1970. 492

[2] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Co, 1961. 531－532

[3] Connor D S, et al. Tetrahedron Letters, 1967: 4925

[4] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6 th ed. Longman, 1973. 532

[5] Applequist D E, et al. J Org Chem, 1958, 23: 1715

[6] Hass H B. Ind Eng Chem, 1938, 28: 1178

(66) Friedel－Crafts 反应

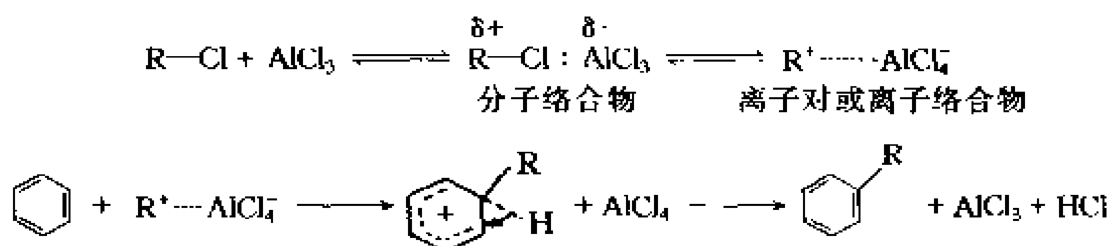
芳环上的氢原子被烷基取代的烷基化反应与被酰基取代的酰基化反应总

称为 Friedel－Crafts 反应。许多单环、多环、稠环芳烃及其许多衍生物和某些杂环化合物都能发生这类反应。

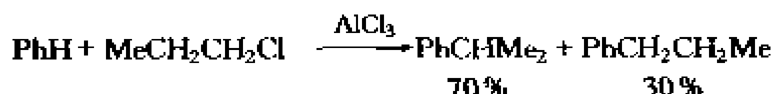
①烷基化[1,2]：



芳烃烷基化是芳环上的亲电取代反应，其反应机理可表示如下：



有供电基的芳环有利于反应的进行，而有吸电基的芳环使反应一般较难或不能进行。$-NH_2$，$-OH$ 等供电基因其可与催化剂络合，降低芳环的电子云密度，一般不利于反应。烷基进入芳环的位置，通常在低温、低浓度、弱催化剂、短时间反应时才遵循定位规律。本反应还具有侧链异构化、多元取代和可逆性等特点[3]。当芳环上引入两个以上碳原子的烷基时都容易发生侧链异构化。例如：



这是由于伯烷基正离子重排为更稳定的仲烷基正离子的缘故。若要直接引入正丙基，需改用先酰基化（见后述）再还原羰基的间接方法，或以环丙烷为烷基化剂：



供电的烷基使烷基化后的产物比起始原料更易烷基化，导致生成多元取代产物。为此，若底物价廉，可考虑采用使其较烷基化剂过量的方法。本反应的可逆性，使其常伴随一分子烷基苯脱烷基，而另一分子增加烷基的歧化反应：



通常应避免这些副反应。但有时可利用之，如工业上已利用其由甲苯制备苯与二甲苯。

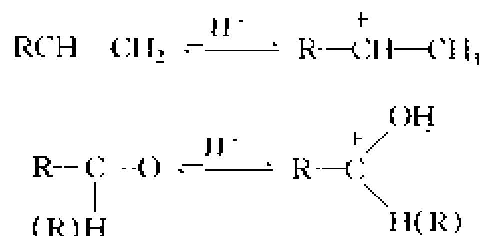
本反应的催化剂常用的有如下几种，其催化活性次序大致为：

Lewis 酸：$AlCl_3 > BF_3 > SbCl_5 > FeCl_3 > SnCl_4 > ZnCl_2$；

质子酸：$HF > H_2SO_4 > P_2O_5 > H_3PO_4$。

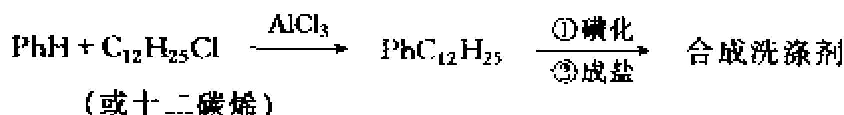
催化剂的选择取决于底物与烷基化剂的活泼性。两者活泼性愈大，所需催化剂愈弱。同一催化剂的用量多少与反应温度的高低都将影响反应的结果。不同催化剂还将影响烷基的定位。

Lewis 酸中，无水 $AlCl_3$ 为最常用，其它 Lewis 酸的催化活性低，适合于反应物较活泼的场合。质子酸的催化作用在于使烯烃、醇、酮等烷基化剂发生质子化生成碳正离子：



本反应的烷基化剂可为卤代烷、烯、醇、醛、酮、醚、酯等。前两者为最常用。以卤代烷为烷基化剂（$AlCl_3$ 为催化剂）时，反应难易取决于其中的烷基与卤原子。对某确定的卤原子，活性次序为：$t-R > s-R > n-R$；对某确定的烷基，活性次序为：$RF > RCl > RBr > RI$。对于烯烃，常用的为乙烯、丙烯和异丁烯等。

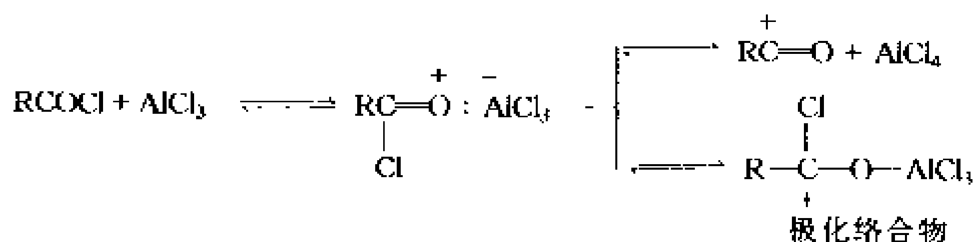
本反应主要用于各种烃类的合成[4,5]。例如苯用乙烯为烷基化剂可合成乙苯，后者经脱氢得到苯乙烯。苯的烷基化则为制备合成洗涤剂的基本反应。

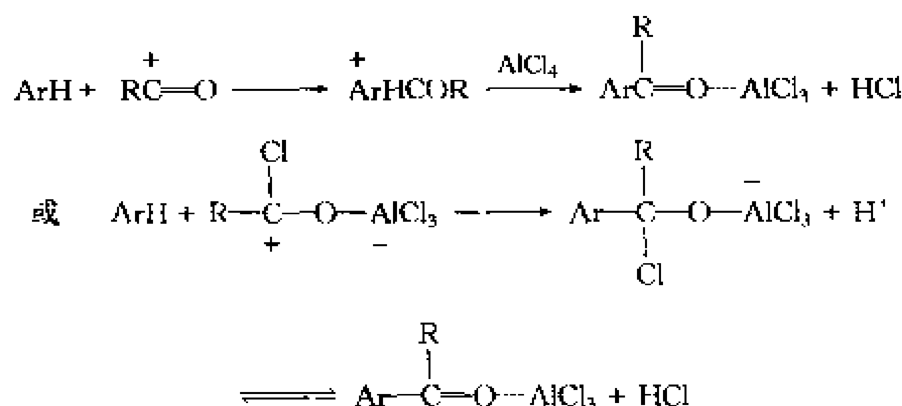


②酰基化[6,7]：

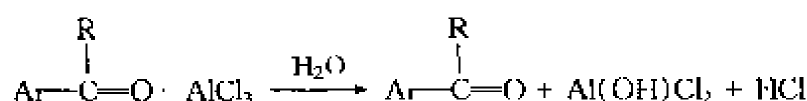


酰基化与烷基化一样同属于芳环上的亲电取代反应，反应机理也相似。例如，酰氯为酰化剂时，它先与三氯化铝形成络合物，然后通过产生酰基正离子或极化络合物进行反应：





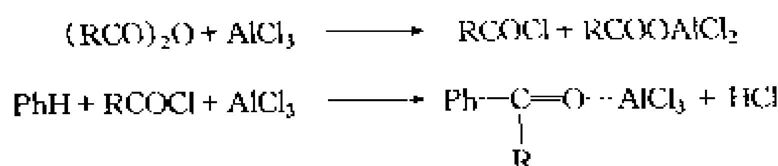
反应产物仍为络合物，经加水分解得到酰基化产物：



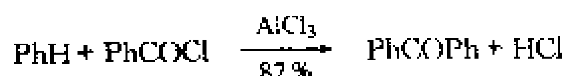
供电基与吸电基对本反应的影响与烷基化的情况相似。在芳环引入一个酰基后，因芳环被钝化所以不易进一步被酰基化生成多酰基取代物。

催化剂常用 Lewis 酸。$AlCl_3$ 因可与产物酮发生络合而失去催化能力，使用时一般宜超过理论量 10%～50%。

酰化剂可用酰卤、酸酐、羧酸、烯酮和酯，最常用者为酰卤与酸酐。酰卤中烃基可以是烷基或芳基，对于某确定的酰基，其活性次序为：酰碘＞酰溴＞酰氯＞酰氟。以酸酐为酰化剂时，$AlCl_3$ 先将酸酐转变为酰氯，然后再按酰氯酰化的机理进行酰基化：



酰基化主要用于各种芳酮（单酮、二酮、环酮）的合成[8]。例如，苯以苯甲酰氯为酰化剂，得到二苯甲酮：



[1] Olah G A. Friedel - Crafts Chemistry. New York: Interscience Publishers, 1973
[2] Price C C. Organic Reactions Vol 3. New York: John Wiley & Sons Inc, 1946. 1
[3] 顾可权，林吉文编著．有机合成化学．上海：上海科学技术出版社，1987.284
[4] House H O. Modern Synthetic Reactions. New York: Benjamin W A Inc, 1965. 282

[5] Gore P H. Chem Rev, 1955, 55: 229

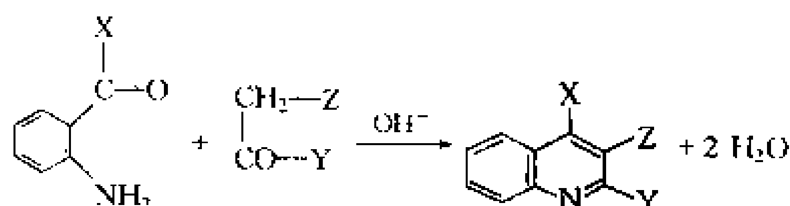
[6] Olah G A. Friedel-Crafts and Related Reactions. New York: Interscience Publishers, 1963. 91~115

[7] Prall P F G. Acylation Reactions. New York: Macmillan, 1963. 114

[8] Satchell D P N. Quart Rev, 1963, 17: 16

(67) Friedländer 合成

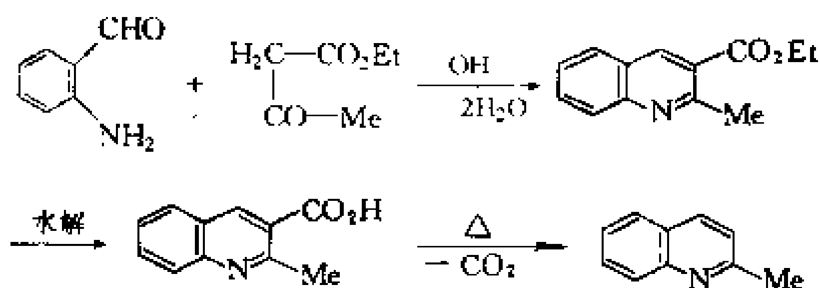
邻氨基苯甲醛或邻氨基苯酮类与含 α－亚甲基(—CH_2CO—)的醛、酮或酮酸类在碱(KOH, NaOH, K_2CO_3, 吡啶等)催化作用下(pH 12～13)发生脱水、环化、缩合，生成喹啉或其衍生物的合成方法，称为 Friedländer 合成[1,2]。



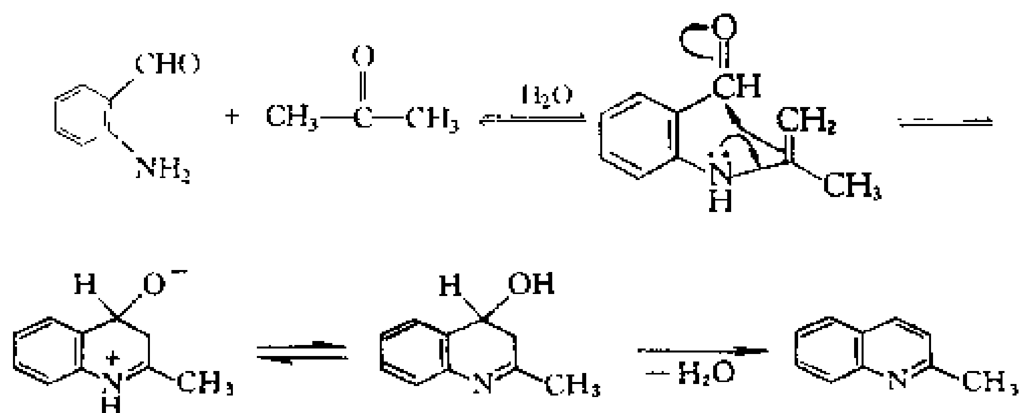
X, Y 可为 H, Me, Et, Ph, OH, CO_2H 等

Z 可为 H, Me, Et, Ph, CO_2H, CO_2Et, NO_2, CN, SO_3H 等

例如，由邻氨基苯甲醛与乙酰乙酸乙酯合成 α－甲基喹啉：

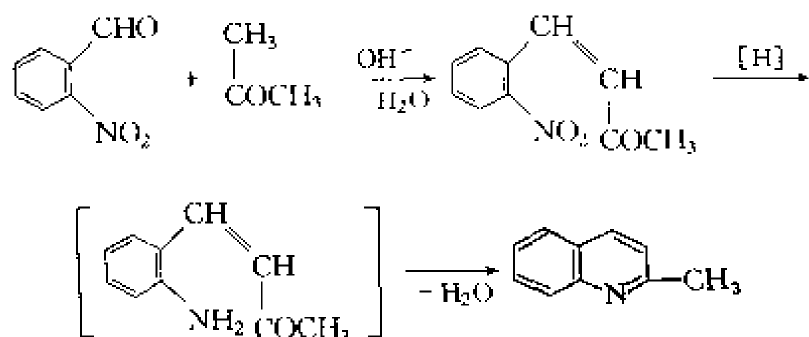


一般认为该合成法的机理可能如下[3]：

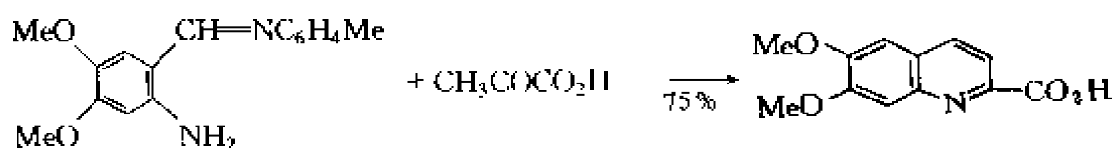


由于上述 X, Y, Z 可以为多种不同的原子或基团，因此本合成法的应用范围很广，它尤其适用于用其它方法难以制备的吡啶环上取代的喹啉类衍生物，特别是 3 位取代喹啉类化合物的合成。

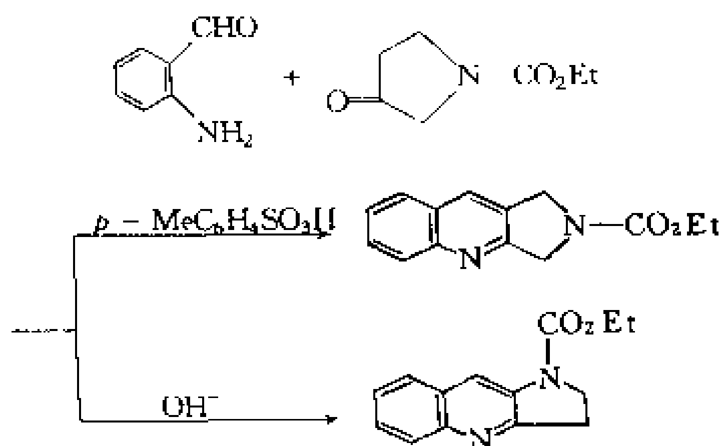
乙酰丙酸、二羟基苯乙酮以及葡萄糖等都不发生此反应。该合成的主要不足之处是产率一般不很高，而且原料邻氨基苯甲醛不易制备，也很不稳定（易于自身缩合）。为克服这一缺点，可采用以邻硝基苯甲醛代替邻氨基苯甲醛与羰基化合物先行缩合，然后再还原硝基并环化的方法：



也可以用相应的 Schiff 碱代替邻氨基苯甲醛作为反应物与羰基化合物进行缩合，称为 Borsche - Ried 改进法。此法尤其适用于合成苯环上有取代基的喹啉或吖啶类化合物：



在 Friedländer 合成中，当环化缩合存在两种可能性时，产物结构通常取决于反应条件[4]：



[1] Cheng C C, et al. Organic Reactions Vol 28. New York: John Wiley & Sons Inc,

1982 37

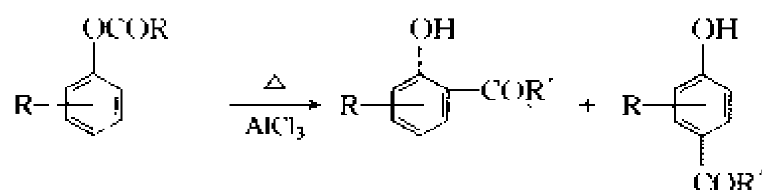
[2] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973 857~858

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry 3th ed New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985 1033

[4] 乌锡康等. 有机人名反应集 第1册. 北京:化学工业出版社,1984.379

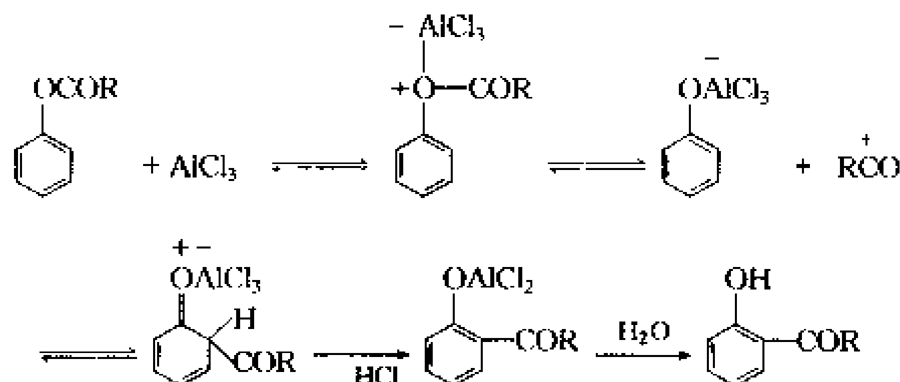
(68) Fries 重排

羧酸的酚酯在 Lewis 酸(如 $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ 等)催化剂存在下加热,发生酰基迁移到邻位和/或对位生成邻和/或对酚酮的重排,称为 Fries 重排[1,2]。

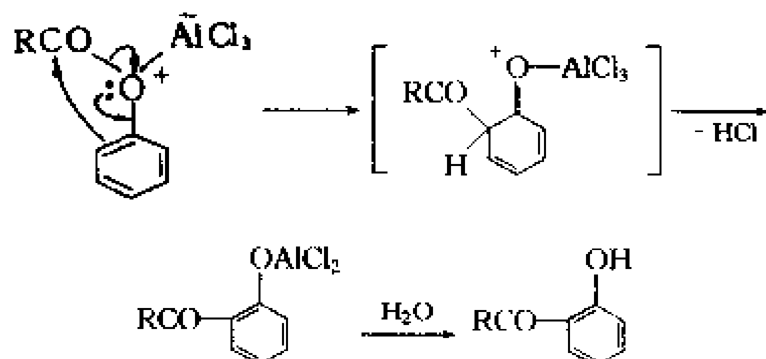


此重排的机理尚无定论。一般认为是分子内重排与分子间重排的综合,在重排过程中兼有两种机理[3]。

①分子间反应机理:



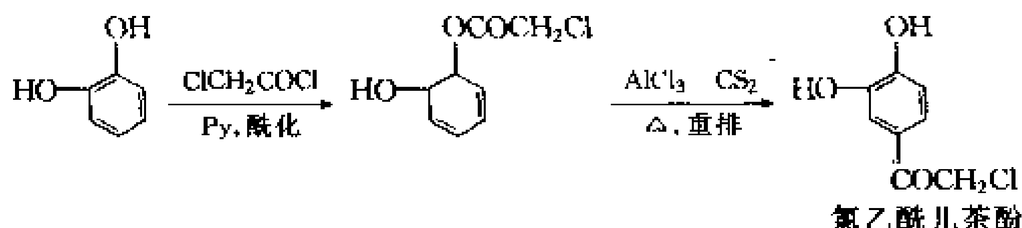
②分子内反应机理:



此重排在通常情况下得到邻位和对位两种酚酮的混合物,两者比例主要

取决于反应温度、催化剂、溶剂和酚酯的结构。通常，较高的温度和过量的催化剂都有利于提高邻位异构体的产率。催化剂不同生成的两种异构体的比例也不同。如四氯化钛有利于生成邻位产物，而多磷酸则仅生成对位产物。反应通常在硝基苯、四氯化碳、二硫化碳、氯苯等溶剂中进行。有的场合也可不用溶剂，但以硝基苯为溶剂可在较低的温度下发生此重排。脂肪酸酚酯比芳香酸酚酯容易重排，前者中的酰基体积愈大，愈容易重排，而且产物以邻位异构体为主。苯环上的吸电基对此重排起钝化作用；而供电基则起活化作用。不同酰基重排的难易次序为：$CH_3(CH_2)_nCO$ ($n = 0 \sim 4$) > $PhCH_2CO$ > $PhCH_2CH_2CO$ > PhCH=CHCO > PhCO。

Fries 重排一般产率较高，而且生成的两种异构体性质悬殊，容易分离。在有机合成中，该重排主要用于酚酮类化合物的制备。例如，强心药物肾上腺素中间体氯乙酰儿茶酚的合成[4]：



氯乙酰儿茶酚

在光照条件下也可发生 Fries 重排（见光 Fries 重排词条）。

[1] Blatt A H. Organic Reactions Vol 1. New York: John Wiley & Sons Inc, 1942. 342

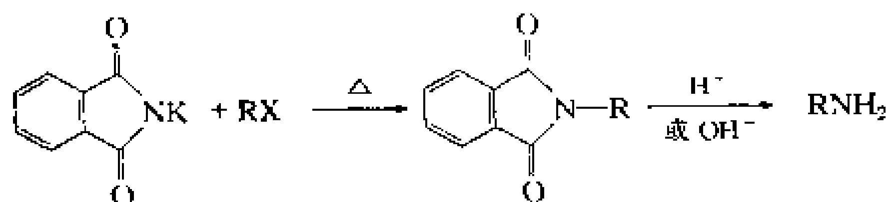
[2] Gerecs A. Friedel - Crafts and Related Reactions Vol 3. New York: Interscience, 1964. 499～533

[3] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 704

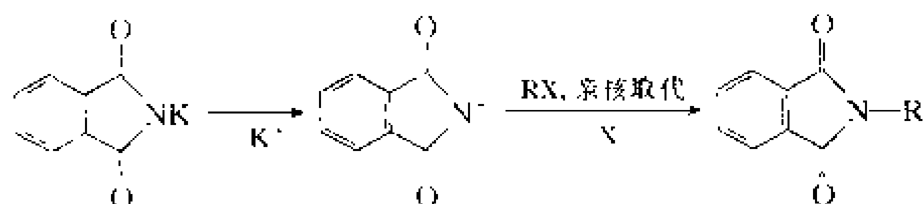
[4] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第 2 版. 上海：上海科学技术出版社，1983. 522

(69) Gabriel 合成

邻苯二甲酰亚胺钾与卤代烷共热，钾原子被烷基取代生成 N－烷基邻苯二甲酰亚胺，然后经水解得到伯胺的合成方法，称为 Gabriel 合成[1]。



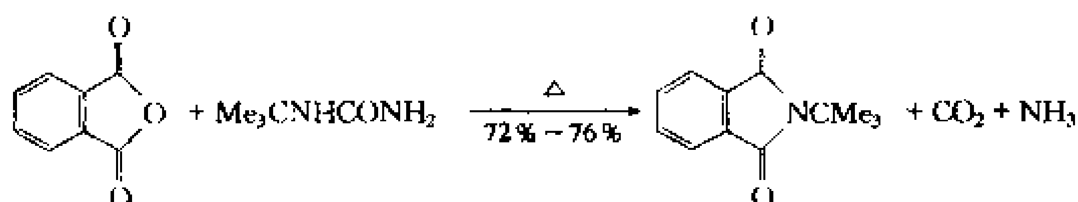
该反应的机理可表示如下[2]：



此反应是制备不含仲胺和叔胺的纯伯胺的良好方法，而且产率高。

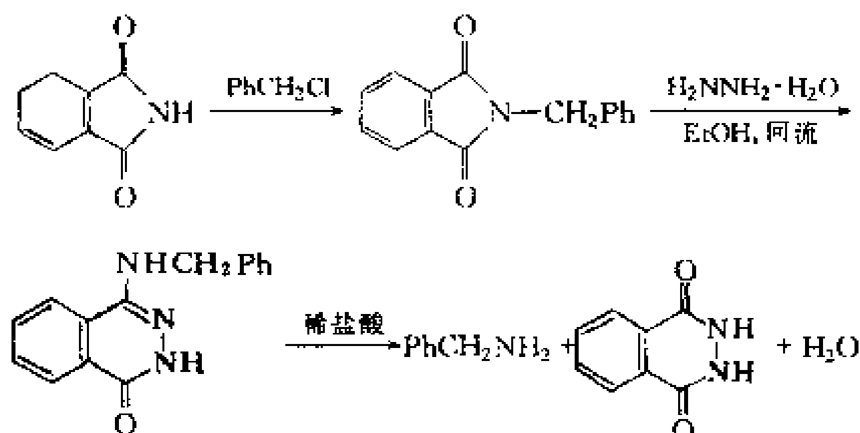
在生成 N－烷基邻苯二甲酰亚胺阶段，以 DMF 一类的极性溶剂为介质，不仅可大大提高反应速率，而且可使反应在室温下进行[3]。

叔卤烷在反应条件下易发生消除卤化氢生成烯烃的副反应。为此，可采用由叔烷基取代脲与邻苯二甲酸酐反应以制备 N－叔烷基衍生物[4]：

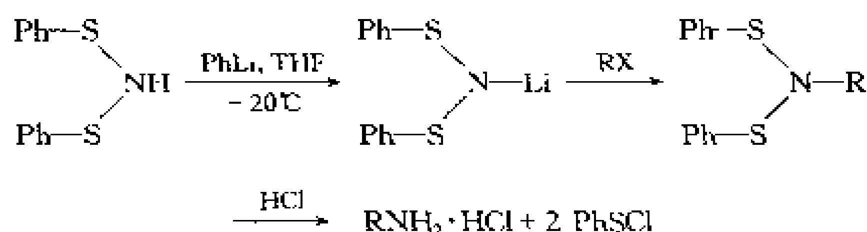


应用此合成法还可合成含有其它基团的伯胺，如卤代胺、羟基胺、硝基胺、氨基酮、氨基酸等。但不宜用其合成含有易水解基团的伯胺，如氰基胺、烷氧羰基取代胺等。

在 N－烷基邻苯二甲酰亚胺水解成伯胺的阶段，可用 HCl，H_2SO_4，HBr 等进行酸性水解，也可以用 KOH 溶液进行碱性水解。由于酰胺键难断裂，往往需要长时间加热回流。为此，可采用使其与水合肼作用的肼解法，即先生成中间物，然后用稀盐酸水解生成伯胺，称为 Ing－Manske 改进法[5]。该法反应条件温和。



下列反应可作为 Gabriel 合成的有效补充方法[6]：



该法可在室温下使 N—S 键断裂生成伯胺。

[1] Gibson M S, et al. Angew Chem, 1968, 80:986

[2] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 699

[3] Sheehan J C, et al. J Amer Chem Soc, 1950, 72:2786

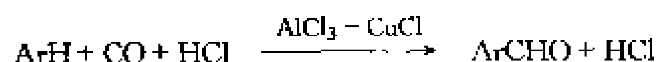
[4] Smith L I, et al. Organic Synthesis Coll Vol 3. N Y: Queens College, Flushing, 1955. 151

[5] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 378

[6] Mukaiyama T, et al. Tetrahedron Letters, 1970: 3411

(70) Gattermann - Koch 合成

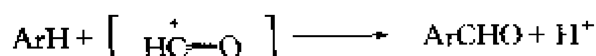
芳香族化合物与等摩尔比的一氧化碳和氯化氢混合气体在 Lewis 酸(常用无水 $AlCl_3$ 与 CuCl 的混合物)存在下,发生甲酰化反应生成相应芳醛的合成法,称为 Gattermann - Koch 合成[1,2]。



Ar = Ph, C_6H_4Me, $C_6H_3Me_2$, $C_6H_2Me_3$, C_6HMe_4, C_6H_4Cl 等

此反应可以看成是 Friedel - Crafts 反应的一种特殊的形式,其机理尚无定论,一般认为可能如下[3]:

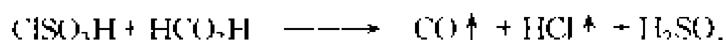




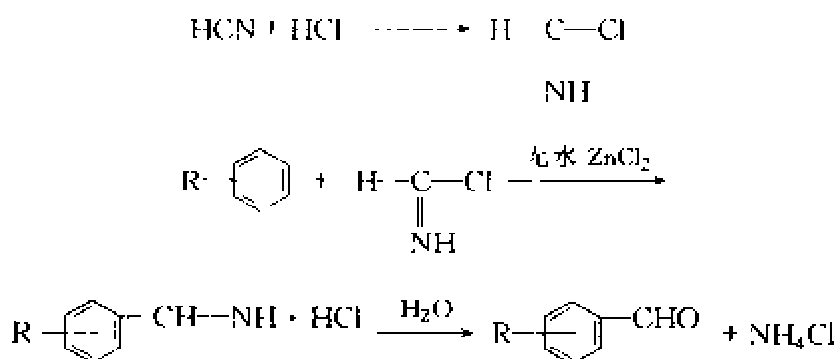
该反应适合于烷基苯的甲酰化,但不适用于酚、芳醚及具有间位定位基的底物的甲酰化,因为此场合可发生烷基化、脱烷基化、缩合以及烷基重排等副反应。

此反应常以苯、醚、硝基苯等为溶剂。催化剂除 $AlCl_3$ 以外,还可以用 $AlBr_3$, AlI_3, $FeCl_3$, BF_3 等。反应通常在常压下进行,产率为 30% ~ 50%,加压可提高产率至 80% ~ 90%[1]。

一氧化碳与氯化氢可由下列反应制备：

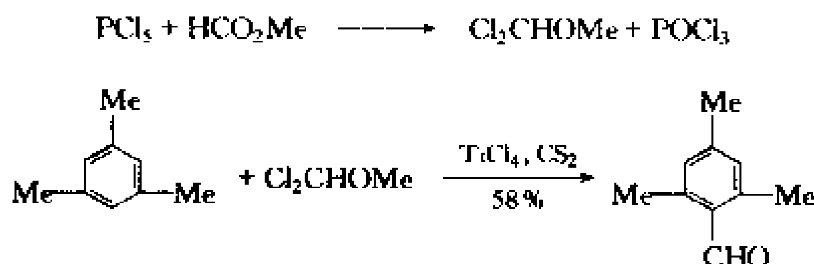


Gattermann 改用 HCN 和 HCl 为酰化剂，无水的氯化金属盐（如 $ZnCl_2$ 等）为催化剂，可使此反应适用于烷基芳烃、酚、酚醚等[4]：

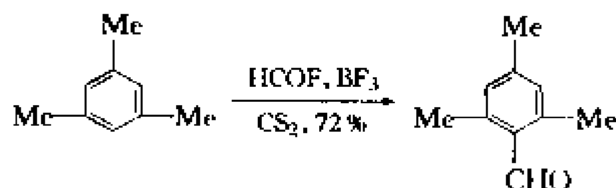


为使操作更为简便与安全并提高产率，Adams 采用 $Zn(CN)_2$ – HCl 代替 HCN – HCl，产率达 70% 以上[5,6]。

也可以用以五氯化磷与甲酸甲酯反应生成的二氯甲基甲基醚为甲酰化剂，以 Lewis 酸为催化剂进行芳烃的甲酰化：



能稳定存在的甲酰氟可由甲乙酐与无水氟化氢反应，或由甲酸与氟化钾反应生成，以它为甲酰化剂，以三氟化硼为催化剂可进行芳烃、酚、硫酚、胺等的甲酰化[7]：



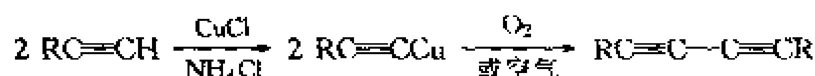
[1] Olah G A. Friedel Crafts and Related Reactions. New York: Interscience, 1964. 1153 – 1156

[2] Crounse N N. Organic Reactions Vol 5. N Y: Queens College, Flushing, 1949 290

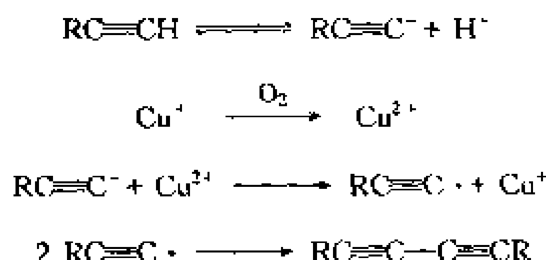
[3] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 735
[4] Baltazzi E, et al. Chem Rev, 1963, 63: 526
[5] Adams R. J. Amer Chem Soc, 1924, 46: 1518
[6] Truce W E. Organic Reactions Vol 9. New York: John Wiley & Sons Inc, 1957. 37
[7] Olahand G, et al. J Amer Chem Soc, 1960, 82: 2380

(71) Glaser 反应

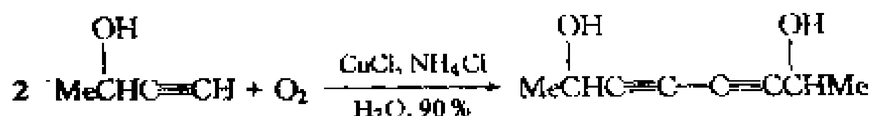
具有端炔键的炔烃，在氯化亚铜－氯化铵水溶液的催化作用下，由氧化剂（氧气或空气）氧化发生氧化偶联生成联乙炔类化合物的反应，称为 Glaser 反应[1]。



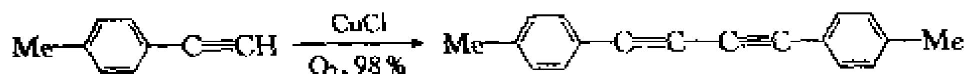
此反应的机理可表示如下[2]：



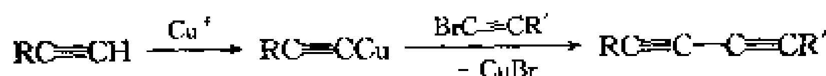
该反应是形成碳碳键的重要方法之一。常用于合成天然存在的多炔类、大环多炔类等化合物[3]。反应条件温和而且产率一般也较高，例如：



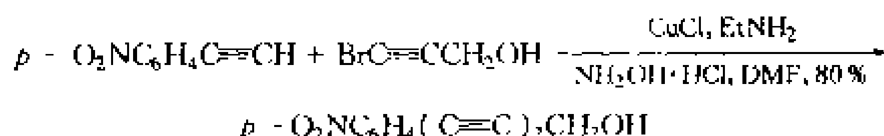
对于苯环或杂环取代的端炔类，可采用催化量的氯化亚铜、四甲基乙二胺，并在过量的有机溶剂（如乙二醇二甲醚）中进行此反应：



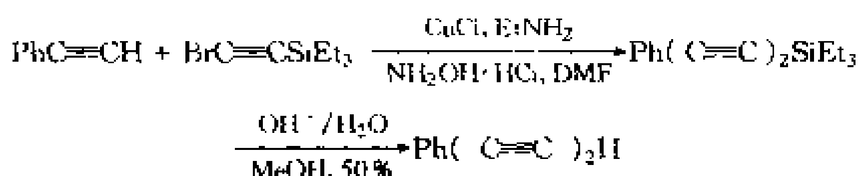
为获得较高产率的不对称偶联产物，可在碱及催化量氯化亚铜存在下，将一种端炔类化合物与另一种 1－卤－1－炔烃发生偶联反应：



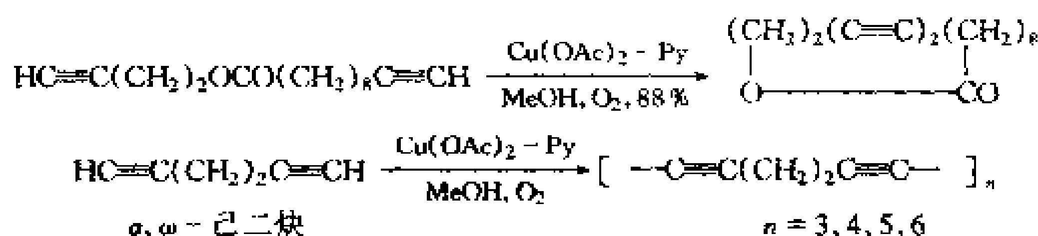
这类偶联反应以 DMF 为溶剂可提高产物的产率[6]：



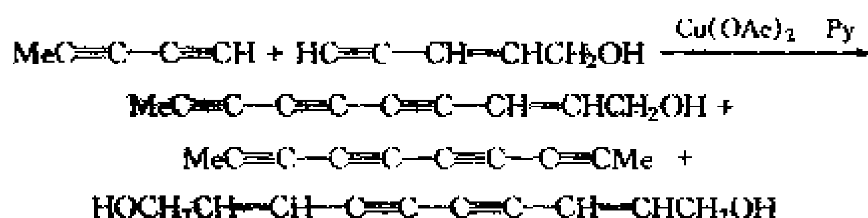
为使偶联产物仍具有端炔键，可先将 2－卤－1－三乙硅基乙炔与另一种端炔烃偶联，再将偶联产物进行碱性水解[7]：



Eglinton 改进法使用氯化铜、乙酸铜等为氧化剂。对于难溶于水的端炔类化合物与 α,ω－二炔类化合物，可用乙酸铜－吡啶试剂在甲醇中进行氧化偶联[4]：



两种不同的端炔类化合物间发生 Eglinton 反应时，除得到由两种分子间偶联生成的不对称产物外，还可能生成同种分子间的对称偶联产物。例如：



[1] Gensler W J. Chem Rev, 1957, 57: 215

[2] Tedeshi R J, et al. J Org Chem, 1964, 29: 2051

[3] Eglinton G, et al. Advance in Organic Chemistry, 1963, 4: 225

[4] Staab H A, et al. Synthesis, 1974: 424

[5] Bacon R G R, et al. Quart Rev, 1965, 19: 95

[6] Chodkiewicz W. Ann Chim (France), 1957, 2: 819

[7] Eastmond R, et al. Tetrahedron, 1972, 28: 4591

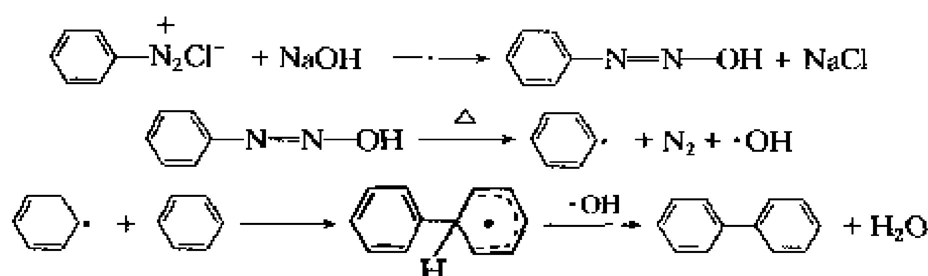
(72) Gomberg－Bachmann 合成

芳香族重氮盐在 NaOH，NaOAc 等碱性介质中（pH≥8）与芳烃类化合物作用，重氮盐中的芳基与芳烃发生偶联生成联苯类衍生物的合成法，称为

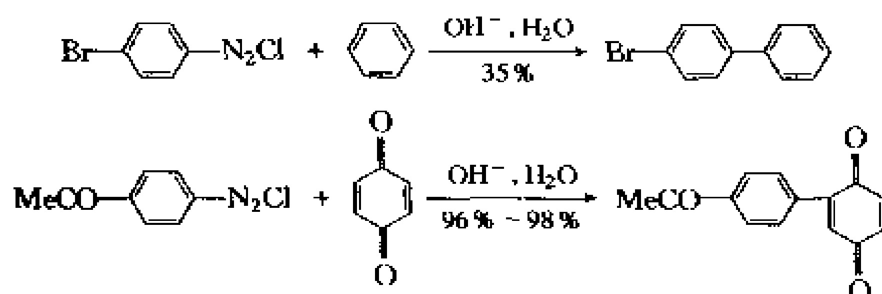
Gomberg – Bachmann 合成[1,2]。



此芳基化反应的机理为[3]：



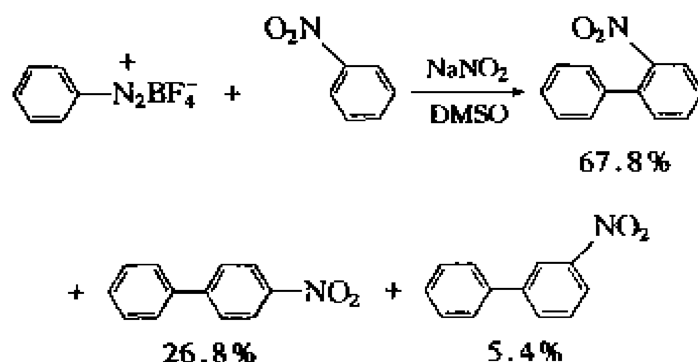
该反应为合成联苯、不对称联苯衍生物以及醌类化合物的重要方法：



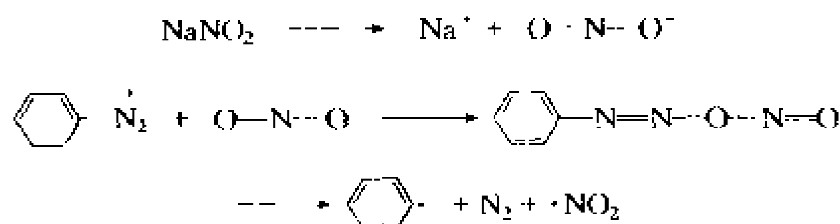
此合成法的特点是：在被芳基化的芳烃中，无论环上原有取代基是哪一类定位基，芳基都主要处于该取代基的邻、对位。这是由于芳基进入其邻、对位可形成较稳定的自由基中间体的缘故[4]。

由于重氮盐在碱性介质中容易发生许多副反应，因而该反应的产率不高，通常不超过 40%。

较好的方法是用氟硼酸苯重氮盐代替通常使用的氯化重氮苯，并在 DMSO中与 $NaNO_2$ 作用使芳烃发生芳基化。该法不仅反应条件温和、产率高、应用范围广，而且还可以用于底物为固体的场合[5]：



此反应的机理可能为：

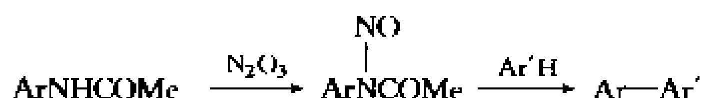


然后生成的苯自由基再与芳烃发生芳基化反应。

以亚硝酸正戊酯为重氮化试剂，使芳伯胺（或杂环族伯胺）与芳烃共热，可以方便地一步合成联苯衍生物，而且产率较高[6]：



由 N－亚硝基酰胺与芳烃反应也能发生类似的偶联生成联苯衍生物，而且通常产率比上述经典的 Gomberg－Bachmann 合成高，但操作略显麻烦。



芳香族重氮盐还可进行分子内的芳基化生成多环化合物（见 Pschorr 闭环词条）。

[1] Bachmann W E, et al. Organic Reactions Vol 2. New York: John Wiley & Sons Inc, 1944. 224

[2] Dermer O C, et al. Chem Rev, 1957, 57: 77

[3] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 675

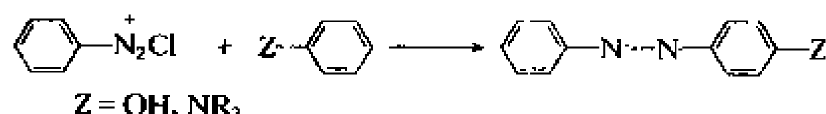
[4] 邢其毅等. 基础有机化学 下册. 北京：高等教育出版社，1983. 713

[5] 同[4]，712

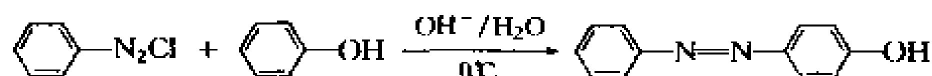
[6] Cadogan J I G. J Chem Soc, 1962: 4257

(73) Griess 偶联反应

芳伯胺经重氮化生成的重氮化合物（重氮组分）与酚类、芳胺类等（偶联组分）作用生成偶氮化合物的反应，称为 Griess 偶联反应[1]。

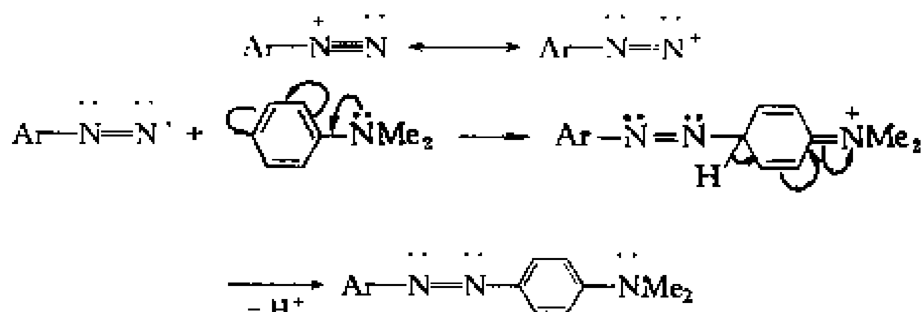


例如：

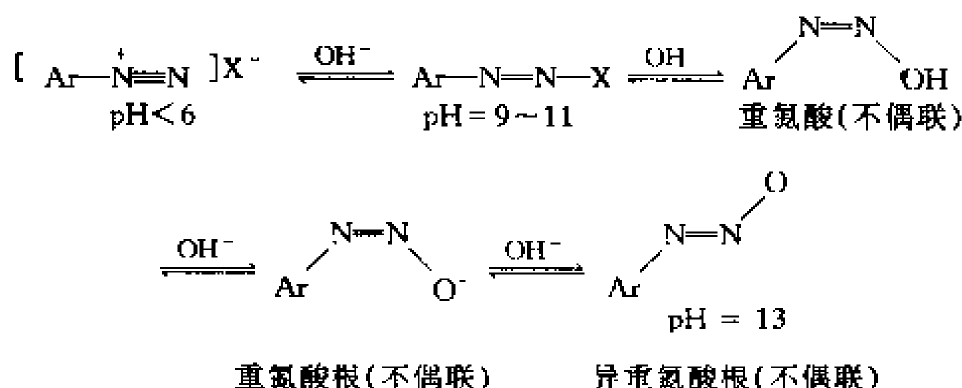




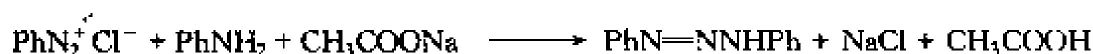
此反应的机理为弱的亲电试剂 ArN_2^+ 发生的亲电取代[2]：



影响此反应的因素[3]：①重氮组分具有如—Cl，—NO_2，—SO_3H，—CO_2H 等吸电基时使反应加速，含有如—Me，—OMe，—OH，—NH_2 等供电基时使反应减缓。②pH 值增大时重氮盐的结构发生如下由左至右的变化：



介质碱性过大时，重氮盐将形成不能偶联的结构。重氮盐与酚的偶联适宜在弱碱性介质中进行，此场合酚形成亲核性更强的苯氧负离子。重氮盐与芳胺的偶联适宜在弱酸性或中性介质中进行，强酸介质将使胺成为铵盐使苯环钝化，不利于偶联。重氮盐与芳伯、仲胺偶联时，重氮正离子可进攻碳原子也可进攻氮原子。例如，在弱酸性介质中与苯胺作用，生成重氮氨基化合物：



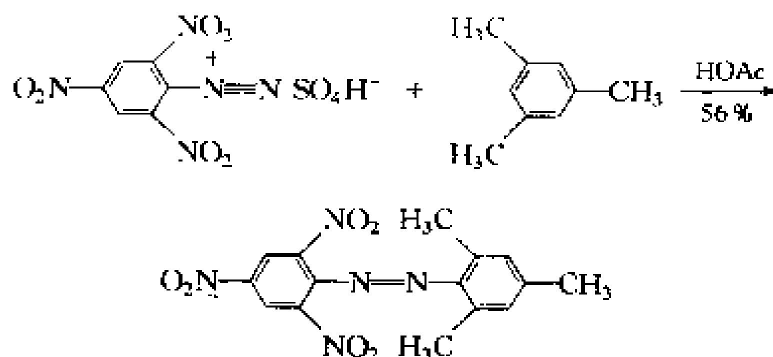
生成的重氮氨基苯与过量的苯胺和酸（最好是苯胺盐酸盐）作用，重排生成对氨基偶氮苯：



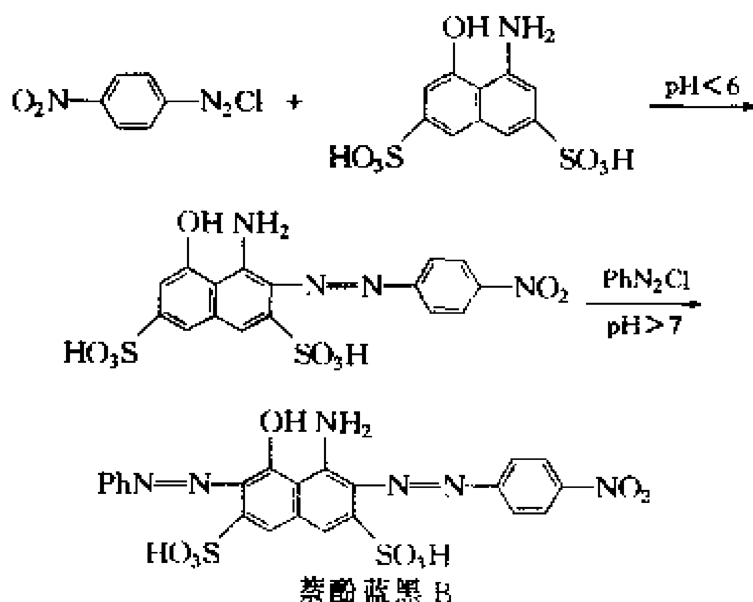
③反应通常在低温下进行，温度升高反应加速，但会促进重氮盐的分解。④重氮盐与酚或芳胺的偶联，通常偶氮基进入羟基或氨基的对位，若对位已被其它

基团占据则进入邻位;间苯二胺或间苯二酚时,偶氮基进入4位,若4位被占则进入2位;α-羟基或氨基萘的场合,偶氮基进入4位,若4位被占则进入2位;β-羟基或氨基萘的场合,偶氮基进入1位,若1位被占,一般不能偶联。

酚类、芳胺类以外的有机物,只有当重氮组分的亲电性能很强时(如2,4,6-三硝基苯重氮盐),才能与其中少数有机物发生偶联反应[1,4]。例如:

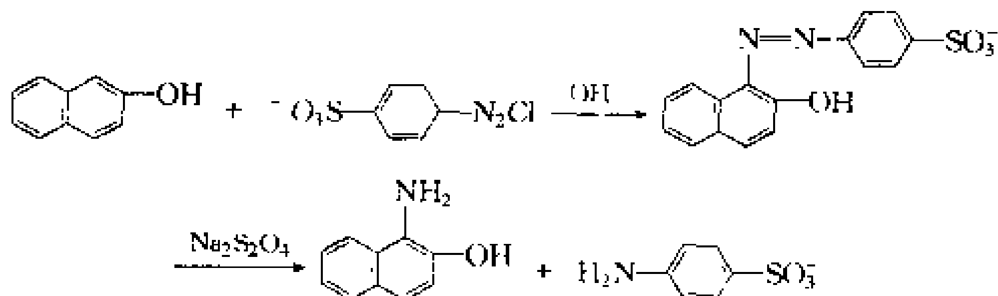


偶联反应是制备偶氮染料的主要反应。例如萘酚蓝黑B的合成:



萘酚蓝黑B

偶氮化合物的偶氮基经过还原可以使氮氮键断裂,生成氨基化合物,成为合成氨基化合物的一种方法[5]:



[1] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Co, 1961. 736～740

[2] 恽魁宏主编. 有机化学. 北京：人民教育出版社，1982. 351

[3] 顾可权，林吉文编著. 有机合成化学. 上海：上海科学技术出版社，1987. 238

[4] 张黯主编. 有机化学教程 下册. 北京：高等教育出版社，1990. 639－640

[5] 邢其毅等. 基础有机化学 下册. 北京：高等教育出版社，1983. 720

(74) Grignard 反应

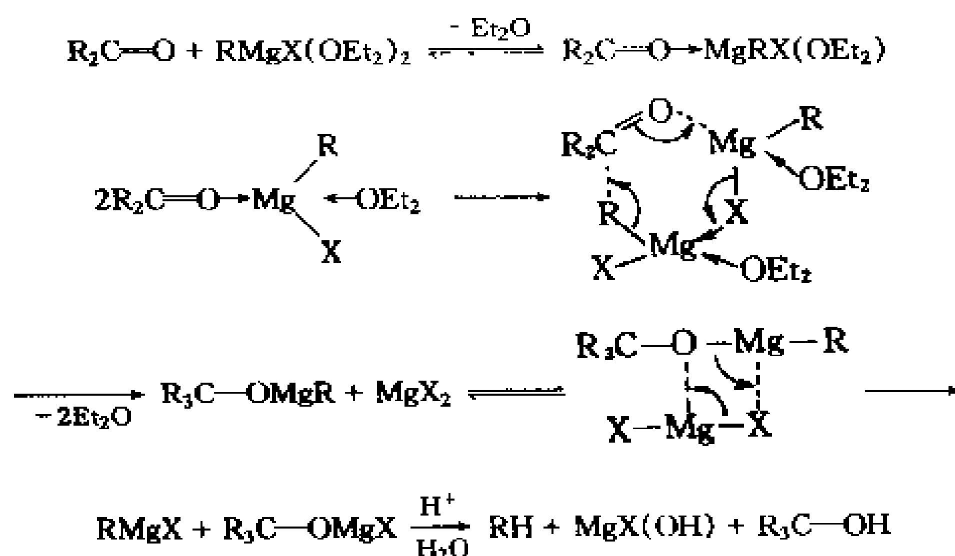
凡是应用烃基卤化镁（Grignard 试剂）进行的一类有机反应统称为 Grignard 反应[1,2]。Grignard 试剂分子中高度极化的碳镁键（ $C^{\delta-}—Mg^{\delta+}$ ）使该试剂具有极强的化学活泼性，可与许多有机化合物发生反应。

Grignard 反应常以无水乙醚为溶剂，一些需要较高温度进行的反应，可用正丁醚、正戊醚、苯甲醚等为溶剂。以 THF 为溶剂可由卤代芳烃、乙烯型卤代烃等不活泼卤化物合成 Grignard 试剂，从而大大开拓了该反应的应用范围[3,4]。冠醚的应用可以使许多 Grignard 反应得以在更温和的反应条件下进行，而且具有极高的反应选择性。

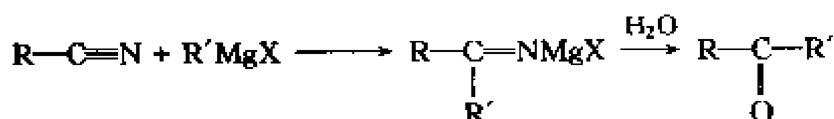
此类反应的特点为制成 Grignard 试剂后可不分离，直接参与后续的反应。

Grignard 反应在有机合成中应用范围极为广泛[5]，大体可分为下面五类。

①与 $\rangle C{=}O$，$—C{\equiv}N$ 等不饱和键加成　与羰基发生亲核加成，其机理尚无定论，一般认为可能是：



与 $—C{\equiv}N$ 的加成结果可表示如下：

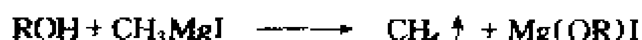


Grignard 试剂与各种不饱和基团的反应活性次序为—CHO＞—COMe＞—NCO＞—COF＞—COPh＞—COBr＞—CO_2Et＞—CN。

Grignard 试剂与甲醛及其它醛加成可分别生成伯醇与仲醇；与酮及烯酮可分别生成叔醇和酮；与甲酸酯及其它羧酸酯可分别生成仲醇和叔醇；与原甲酸酯生成醛；与原酸酯生成酮或叔醇；与碳酸酯生成羧酸酯、叔醇或酮；与原碳酸酯生成叔醇、酮或烃；与 γ－内酯生成二元醇；与酸酐生成羧酸或酮；与羧酸及其盐或酰卤生成酮或叔醇；与酰胺生成醛、酮或仲胺；与 HCN 生成醛；与氰生成腈；与氯化氰生成卤代烃；与腈生成酮；与异腈生成醛和伯胺；与异氰酸酯生成酰胺。

近来发现以 HMPA 为溶剂可有效地使 Grignard 试剂与羧酸酯的加成停留在酮的阶段，且产率良好[6]。

②与含活泼氢化合物反应　此反应为 Zerewitinoff 活泼氢测定法的基本反应：



$$ROH + CH_3MgI \longrightarrow CH_4\uparrow + Mg(OR)I$$

水、酸、醇、酚、肟、氨、伯(或仲)胺、端位炔类等都可以发生此类反应。

③与活泼金属、金属卤化物反应　Grignard 试剂与金属卤化物的反应是合成有机金属化合物的一种重要方法。反应中还原电位低于镁的金属卤化物中的卤素能被 Grignard 试剂中的烷基所置换。例如：



$$3\ EtMgCl + AlCl_3 \longrightarrow Et_3Al + 3\ MgCl_2$$

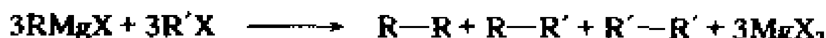


$$2\ EtMgCl + PbCl_2 \longrightarrow Et_2Pb + 2\ MgCl_2$$

④与无机酸酯反应　与硫酸酯生成烃和卤代物；与卤代烃生成烃。



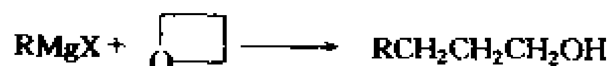
$$RMgX + 2\ Me_2SO_4 \longrightarrow RMe + MeX + (MeOSO_2O)_2Mg$$



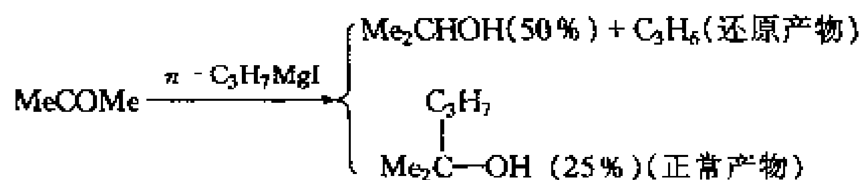
$$3RMgX + 3R'X \longrightarrow R—R + R—R' + R'—R' + 3MgX_2$$

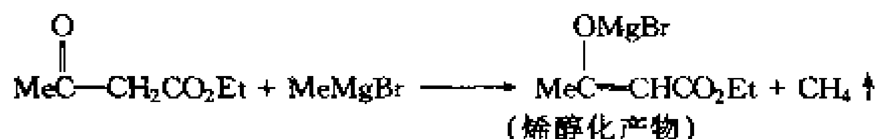
⑤与环氧化物反应　与环氧乙烷、环氧丙烷反应可分别生成使碳链增加两个和三个碳原子的醇。

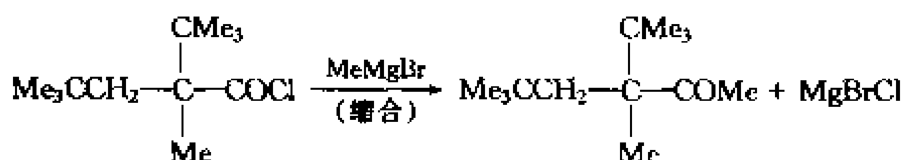




Grignard 反应的副反应取决于反应物的结构及 Grignard 试剂的种类、结构及反应条件等。主要副反应有还原、烯醇化和缩合等：







上述三种副反应均常发生于羰基化合物和/或 Grignard 试剂空间位阻较大的场合。其中还原为醛、酮等羰基化合物是最容易发生的副反应。

[1] Jorgenson N J. Organic Reactions Vol 18. New York: John Wiley & Sons Inc, 1970.1

[2] Ashby E C. Quart Rev, 1967, 21: 259

[3] 顾可权,林吉文编著. 有机合成化学. 上海:上海科学技术出版社,1987. 335

[4] Raphael R A. Advances in Organic Chemistry - Methods and Results Ⅱ. New York: Interscience, 1960. 1

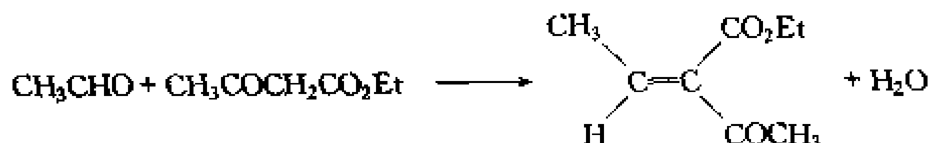
[5] Wakefield J. Organometal Chem Rev, 1966, 1:131

[6] Huet F, et al. Tetrahedron, 1973, 29:479

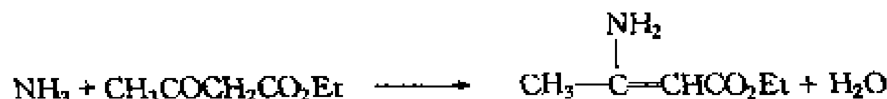
(75) Hantzsch 吡啶、吡咯合成

Hantzsch 吡啶合成是两分子 β - 丁酮酸酯与一分子醛和一分子氨缩合生成二氢吡啶衍生物,后者再经硝酸等氧化实现脱氢芳构化,转化为吡啶衍生物的合成方法[1,2]。合成中也可以用一分子 β - 氨基丁烯酸酯代替一分子 β - 丁酮酸酯。此反应及其机理可表示如下[3]:

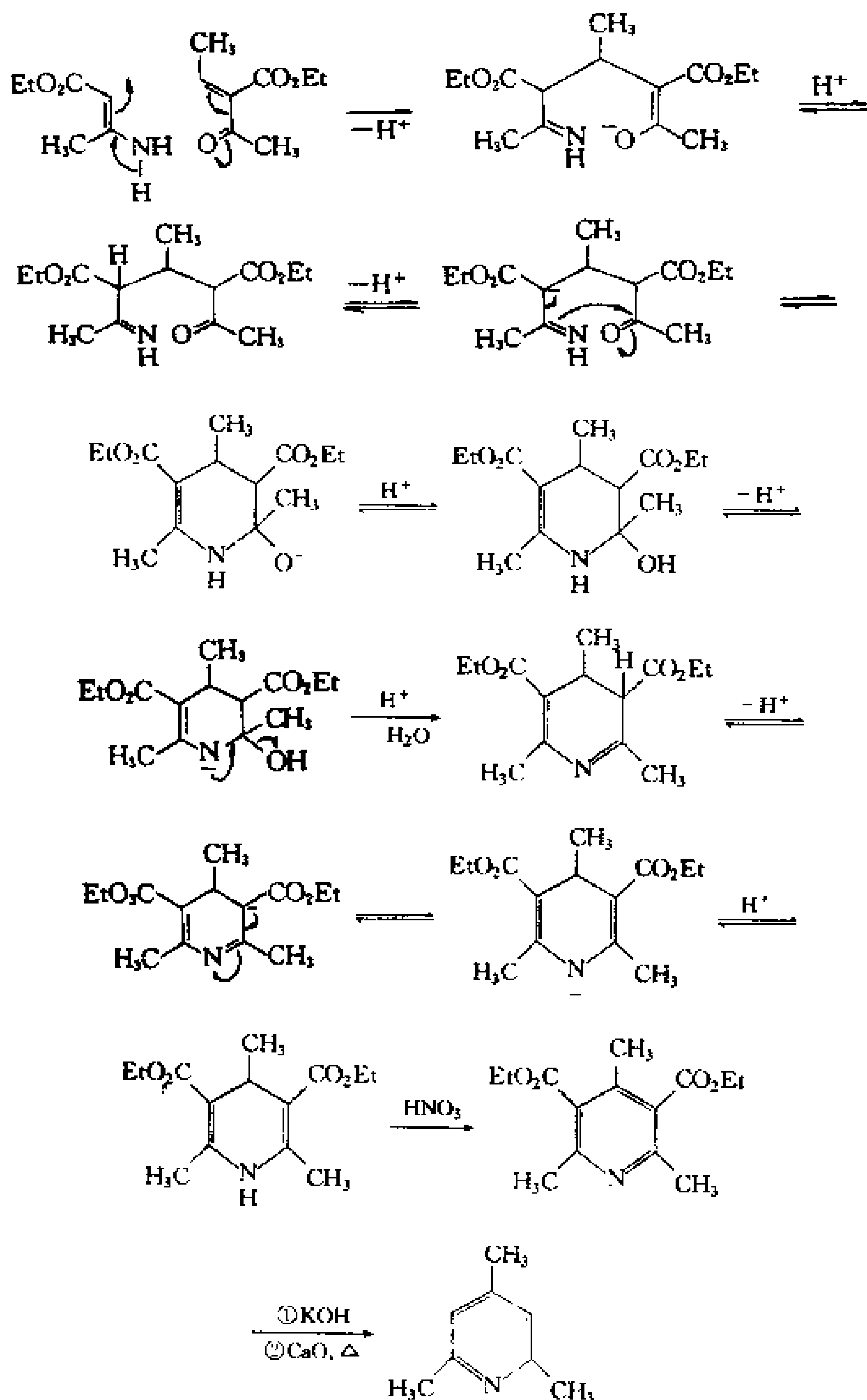
第一步可能是醛与 β - 丁酮酸酯的 Knoevenagel 缩合生成不饱和酮酸酯。



氨也将与 β - 丁酮酸酯缩合生成烯胺。

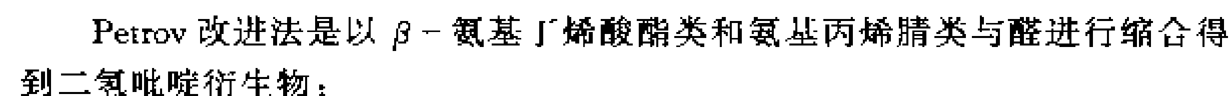


然后，不饱和酮酸酯与烯胺发生如下缩合过程生成吡啶衍生物。

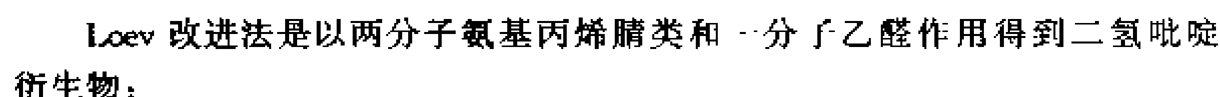


该反应是合成吡啶环最通用的方法，一般是在醇溶液和弱碱条件下进行。根据使用的反应物不同有多种改进的方法。

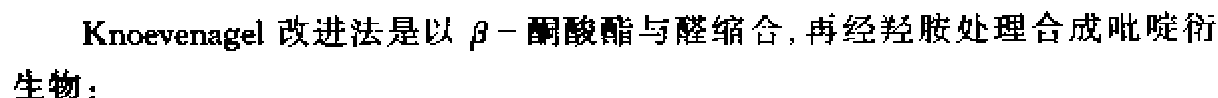
Knoevenagel－Fries 改进法是以一分子丙二酸二乙酯代替上述合成中的一分子 β－丁酮酸酯[4,5]：



Petrov 改进法是以 β－氨基丁烯酸酯类和氨基丙烯腈类与醛进行缩合得到二氢吡啶衍生物：



Loev 改进法是以两分子氨基丙烯腈类和一分子乙醛作用得到二氢吡啶衍生物：

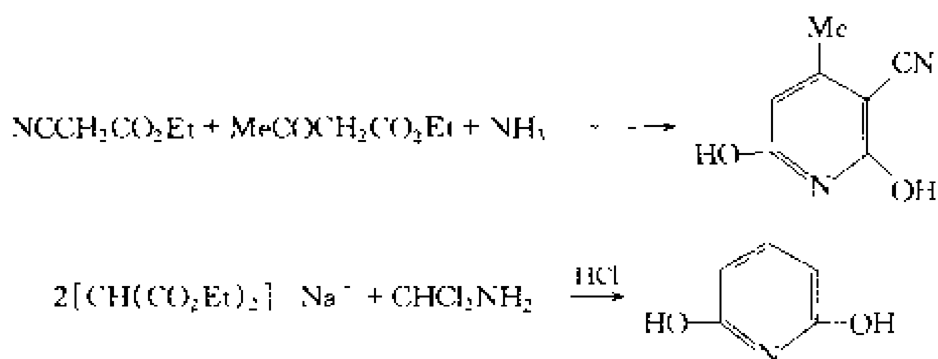


Knoevenagel 改进法是以 β－酮酸酯与醛缩合，再经羟胺处理合成吡啶衍生物：

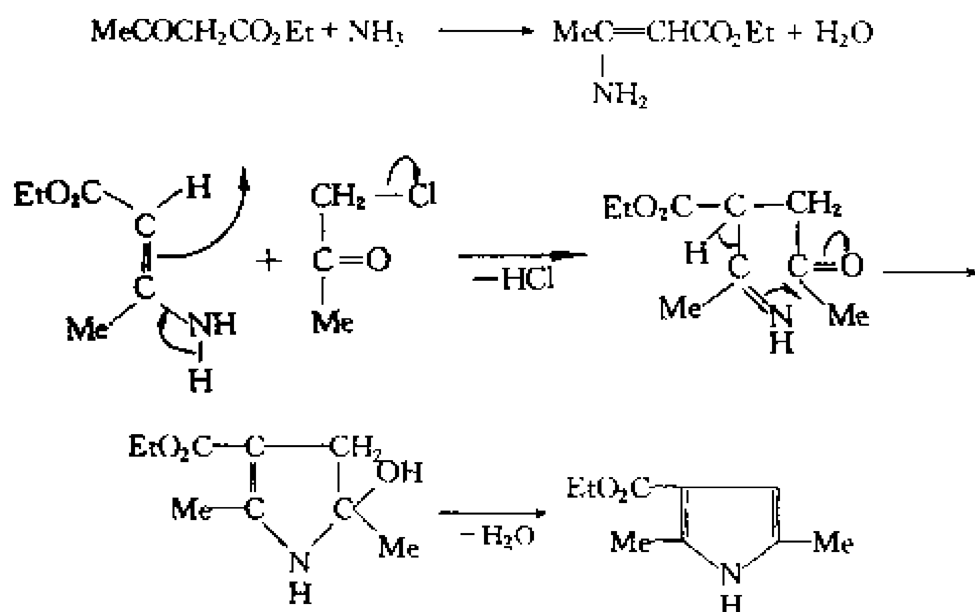


吡啶类化合物的合成还可以采用 Guareschi－Thorpe 缩合和 Gattermann

－Skita 合成法。前者由氰乙酸酯与β－丁酮酸酯及氨进行缩合；后者由丙二酸二乙酯钠与二氯甲胺在干燥氯化氢存在下缩合[6]：



Hantzsch 吡咯合成法是由α－氯代醛(或α－氯代甲基酮)与β－酮酸酯和氨(或伯胺)经缩合生成吡咯类化合物的合成方法。反应同时伴有少量呋喃衍生物生成。此反应及其机理可表示如下[7,8]：



[1] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 848

[2] Eisner U, et al. Chem Rev, 1972, 72: 1

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 1024

[4] Moscher H S, et al. Heterocyclic Compounds Vol 1. New York: Interscience, 1950. 462

[5] Kellog R M, et al. J Org Chem, 1980, 45: 2854

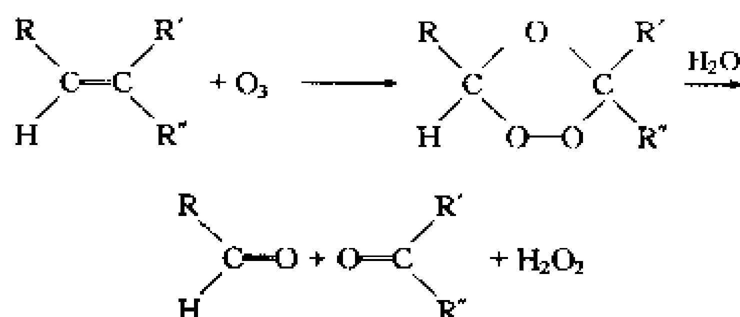
[6] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海: 上海科学技术出版社, 1983. 78, 80

[7] Arakawa K, et al. Chem Pharm Bull, 1972, 20: 1041

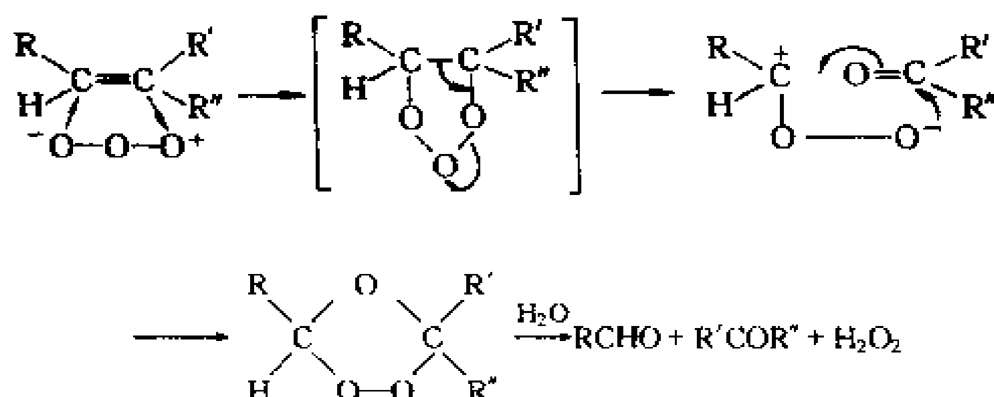
[8] 同[1], 837

(76) Harries 臭氧解

含有臭氧(6%～8%)的氧气通入液态烯烃或其溶液(常以 CH_2Cl_2, CCl_4, CH_3OH 或石油醚为溶剂),立即而且定量地生成臭氧化物,后者分解生成醛和/或酮的反应,称为 Harries 臭氧解[1,2]。



此反应的机理可表示如下[3]:



$$\longrightarrow \text{(臭氧化物)} \xrightarrow{H_2O} RCHO + R'COR'' + H_2O_2$$

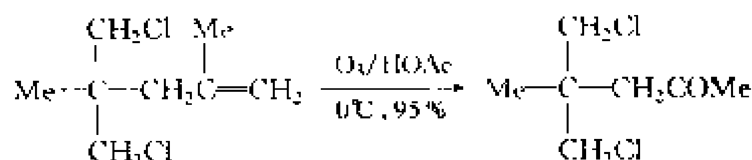
为避免生成的醛被过氧化氢所氧化,臭氧化物的水解最好在锌粉与乙酸存在下进行,或在钯(或铂)存在下通入氢气,以防止过氧化氢的生成。游离态的臭氧化物极不稳定,而且容易发生爆炸,因而通常不必将其从反应液中分出,而接着进行后续的水解反应。

此反应以二甲硫醚为还原剂进行臭氧化物的还原,不仅产物的产率高,而且分子中的硝基、羰基等都可以不受影响[4]。

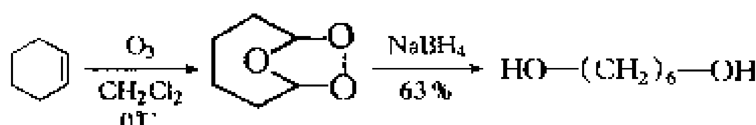
由于烯烃臭氧解得到的醛或酮保持了原烯烃的碳链结构,因而可借助醛和/或酮的结构推断原烯烃双键的位置。若此反应产物为甲醛,表明原烯烃具有 CH_2= 基;产物为一般的醛,表明其有 RCH= 基;产物为酮表明其有 R_2C= 基。

在有机合成中,该反应可用于制备醛、酮和羧酸等。例如,由 1-辛烯合

成正庚醇[4]；由2-甲基-4,4-双(氯甲基)-1-戊烯合成4,4-双(氯甲基)-2-戊酮[5]：



烯烃的臭氧化物经硼氢化钠处理，得到相应的醇的混合物。若底物为环烯烃，该场合发生开环生成相应的二醇[6]。例如：



〔1〕 Bailey P S. Ozonation in Organic Chemistry Vols I and 2. New York: Academic Press, 1978, 1982

〔2〕 Bailey P S. Chem Rev, 1958, 58: 925

〔3〕 邢其毅等. 基础有机化学 上册. 北京：人民教育出版社，1980. 127

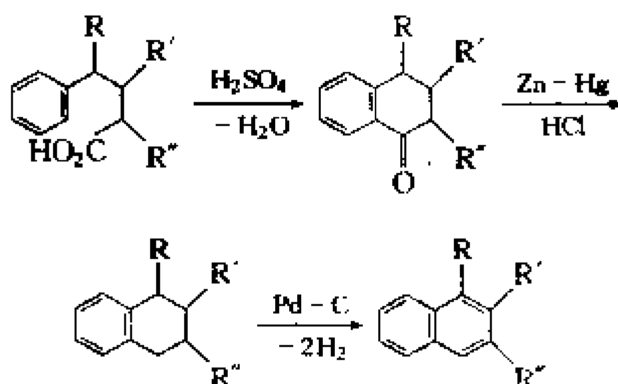
〔4〕 Pappus J J, et al. Tetrahedron Letters, 1966: 4273

〔5〕 Wilzback K E, et al. J Amer Chem Soc, 1948, 70: 4069

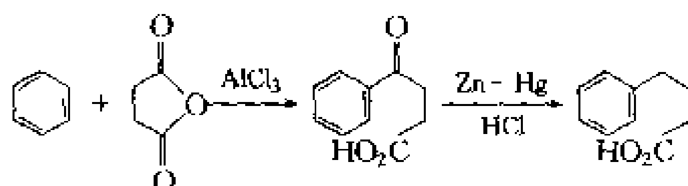
〔6〕 Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 267

(77) Haworth 合成

Haworth合成为稠环芳烃的制备方法。该法将γ-芳基丁酸在硫酸等催化剂作用下发生环化生成环酮，后者再相继经Clemmensen还原与脱氢芳构化得到稠环芳烃[1]。

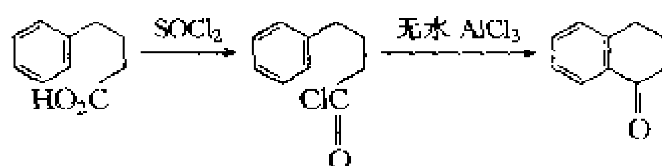


γ-芳基丁酸，例如γ-苯基丁酸，可由苯与丁二酸酐在无水$AlCl_3$催化下先经Friedel-Crafts反应生成酮酸，再经Clemmensen还原法将酮基还原得到[2]：



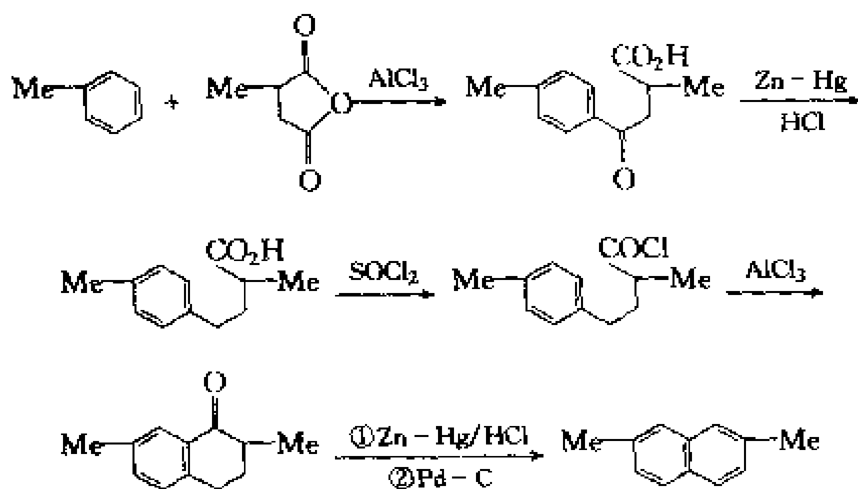
此合成中环化成环酮的一步，实际上为分子内的酰化反应。该步除硫酸外，还可用磷酸、多磷酸、氢氟酸等为催化剂。

也可以将 γ－芳基丁酸先转化为 γ－芳基丁酰氯，再经分子内的 Friedel－Crafts 反应实现环化：

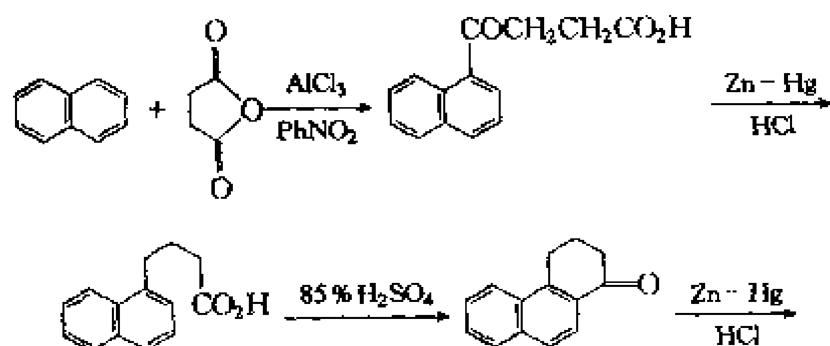


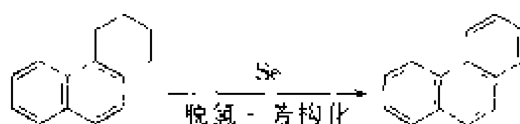
Haworth 合成主要用于合成稠环芳烃及其衍生物。一些有代表性的实例如下：

①萘系化合物的合成　例如 2,7－二甲基萘的合成[3]：



②菲系化合物的合成　例如菲的合成[4]：





[1] Berliner E. Organic Reactions Vol 4. New York: John Wiley & Sons Inc. 1949. 229

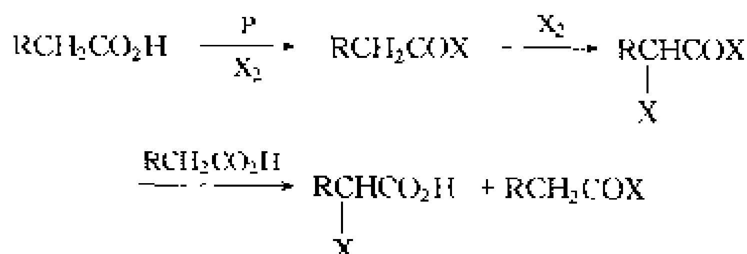
[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 486

[3] Cram D J. Organic Chemistry. New York: McGraw - Hill Inc, 1970. 675

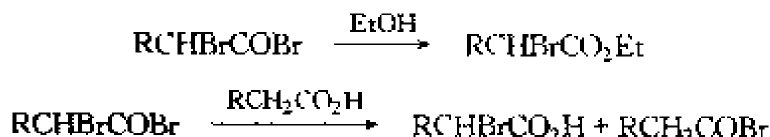
[4] Piccolo O. J Org Chem, 1980, 45: 2581

(78) Hell－Volhard－Zelinsky 反应

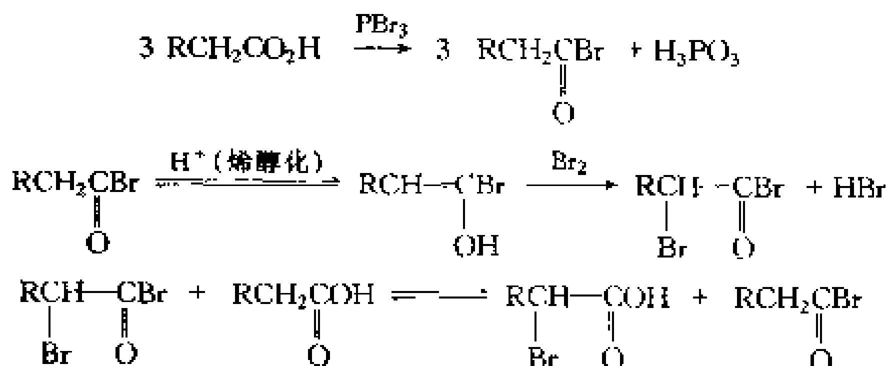
饱和脂肪酸在红磷或卤化磷存在下与卤素作用生成酰卤，然后再生成 α－卤代酰卤，后者转变为 α－卤代酸的反应，称为 Hell－Volhard－Zelinsky 反应[1,2]。



若将 α－卤代酰卤水解则生成 α－卤代酸；将 α－卤代酰卤醇解生成 α－卤代酸酯；将 α－卤代酰卤与羧酸进行卤素交换生成 α－卤代酸与酰卤：



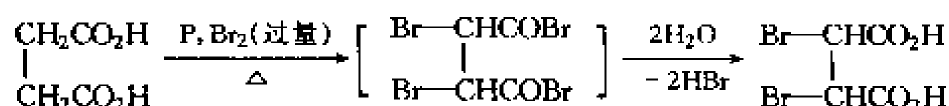
一般认为此反应的机理如下所示[3]：



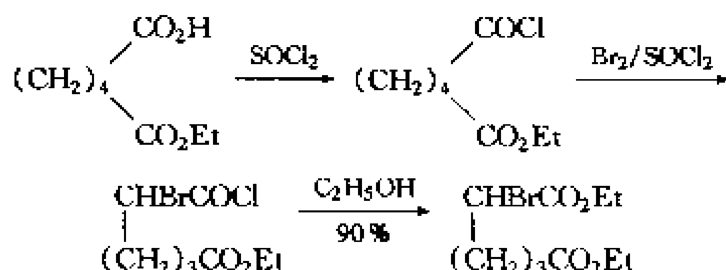
该反应中的催化剂为卤化磷。直接加入 10%～30%的乙酰氯或乙酸酐，也可以获得同样效果[4]。

此反应是制备 α－卤代酸的通用方法。无 α－氢原子的羧酸不生成卤代酸，有两个 α－氢原子时可进一步反应生成 α,α'－二卤代酸，但通常 β 位或其它位置的氢原子不被卤素取代。此反应的产率一般较高(80%～90%)。

底物为二元羧酸时，也可以生成 α,α'－二卤代二羧酸：



在此场合，为要合成一卤代产物，应该用该二元羧酸的单酯单酰卤在亚硫酰卤中与卤素反应制得[5]：



[1] Harwood H J. Chem Rev, 1962, 62: 102

[2] Kwart H, et al. Chem Rev, 1964, 86: 5496

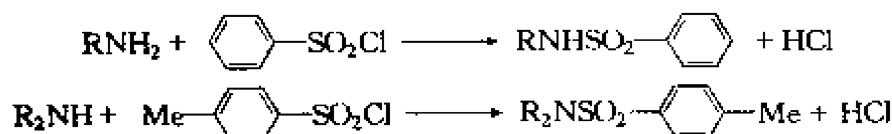
[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 464－465

[4] 邢其毅等.基础有机化学 上册.北京：人民教育出版社，1980. 434

[5] Reinheckel H. Ber, 1960, 93: 2222

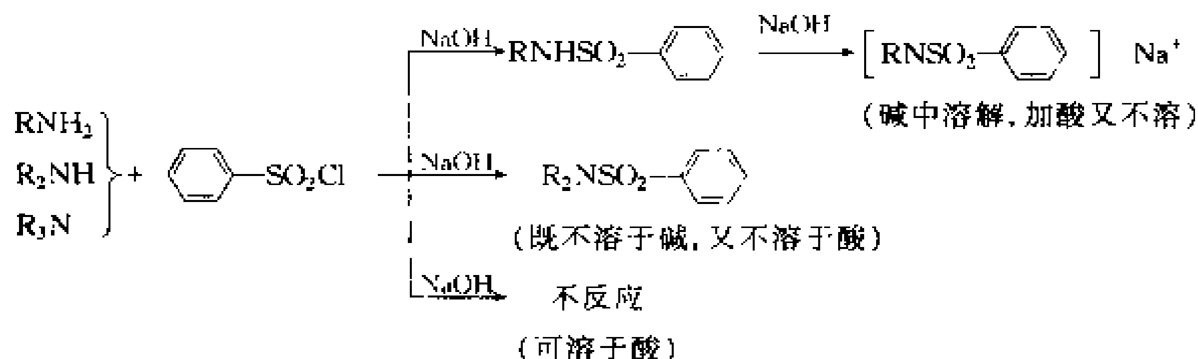
(79) Hinsberg 反应

脂肪族或芳香族伯、仲胺类与芳磺酰氯(如苯磺酰氯或对甲苯磺酰氯，称为 Hinsberg 试剂)作用，发生的芳磺酰化反应称为 Hinsberg 反应[1,2]。反应过程中底物氨基上的氢原子被磺酰基取代生成相应的磺酰胺。

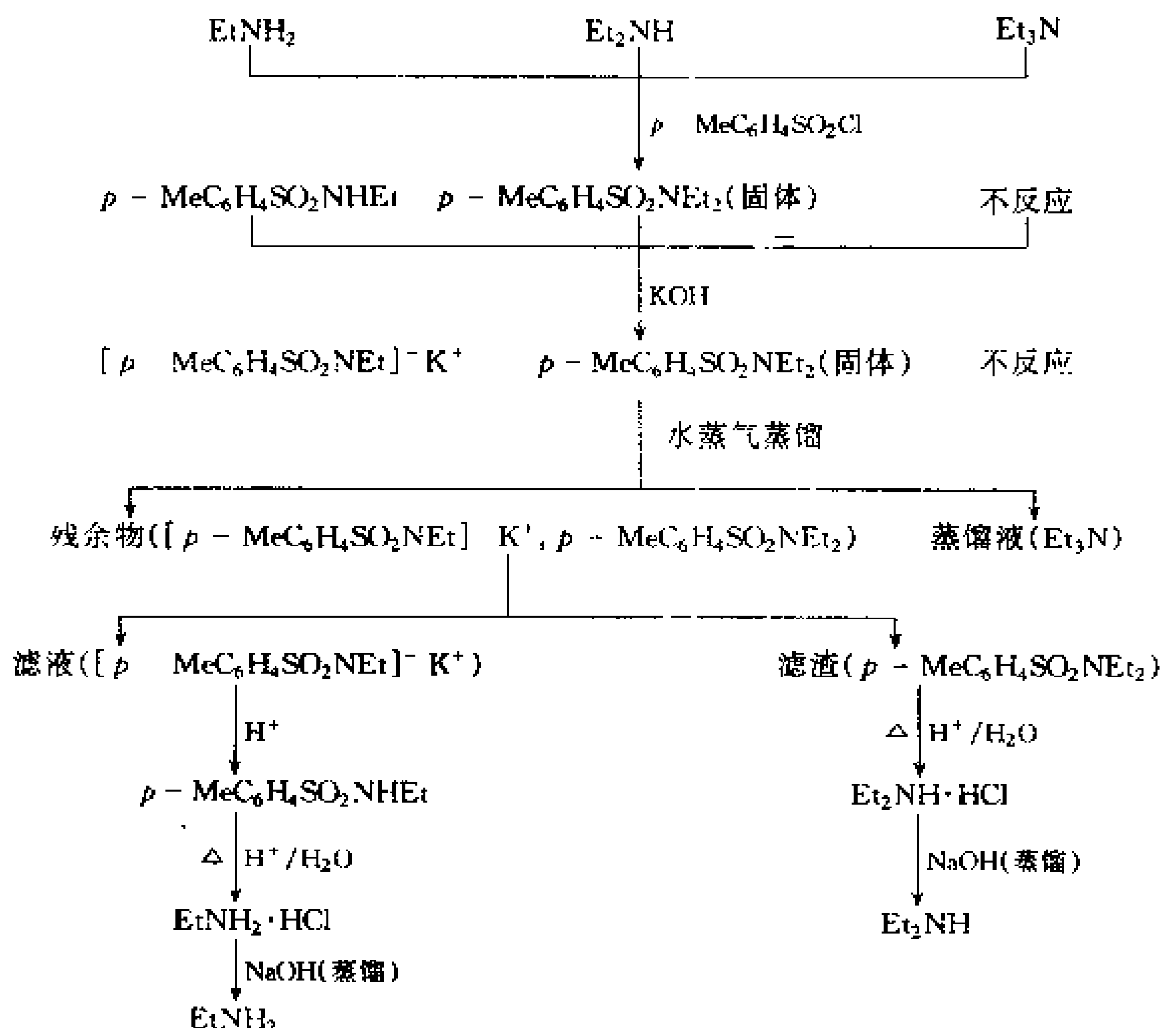


此反应可用于鉴别伯、仲、叔胺：胺类中加入 Hinsberg 试剂并在 NaOH 或 KOH 等碱溶液中反应，则伯胺与仲胺都可以发生反应，生成相应的磺酰胺。伯胺生成的磺酰胺，氮原子上还有一个氢原子，因受较强的吸电基苯磺酰基的影响，具有弱酸性，可以与 NaOH 作用成盐而溶解于碱的水溶液中。仲胺生成的磺酰胺，因氮原子上已无氢原子，不能与碱作用成盐，所以不能溶解于碱液中，而呈固体析出。叔胺氮原子上无氢原子，虽然可与苯磺酰氯反应生成

$RSO_2\dot{N}R_3Cl^-$，但被水解而回到原来的叔胺，因此可以认为不发生此反应。三种胺与苯磺酰氯的作用可表示如下：



Hinsberg 反应又可用于伯、仲、叔胺的分离[3,4]：伯、仲、叔胺混合物与 Hinsberg 试剂在碱溶液中反应，析出固体的为仲胺的磺酰胺，叔胺可经蒸馏分离，残液经酸化可得到伯胺的磺酰胺。伯、仲胺的磺酰胺都可以经酸性水解而分别得到原来的伯、仲胺。例如乙胺、二乙胺和三乙胺的分离可表示如下：



[1] Shriner R L, et al. Systematic Identification of Organic Compounds. 6th ed. New York: Wiley, 1980. 230

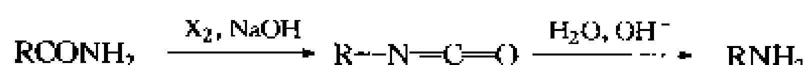
[2] Gambill C R, et al. J Chem Ed, 1972, 49: 287

[3] Roberts R M. An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry. New York: Holt Rinehart and Winston Inc, 1974. 452

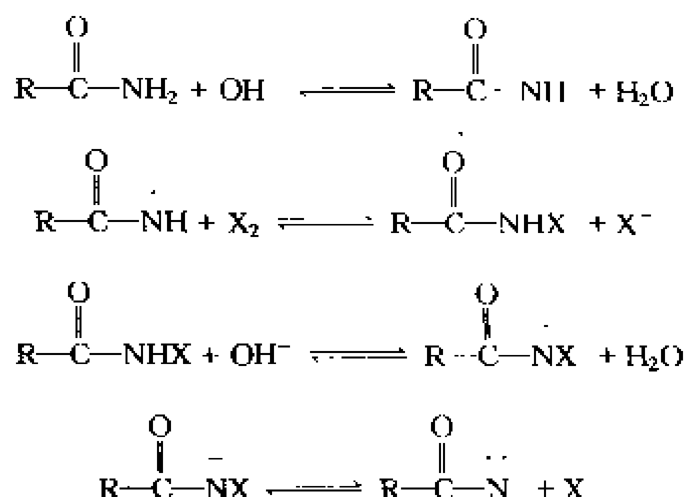
[4] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 368

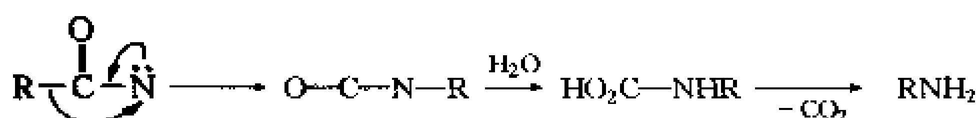
(80) Hofmann 酰胺降解反应

脂肪族、芳香族或杂环族酰胺类化合物在碱液中与溴或氯作用，生成减少一个碳原子的伯胺的反应称为 Hofmann 酰胺降解反应[1,2]。



此反应机理尚无定论。一种观点认为经过氮烯中间体[3]：





另一种观点认为是协同反应机理，即 R 基的迁移与 X 的离去是协同进行的，并似乎获得更多证据的支持[4]。

通常，Hofmann 酰胺降解反应在水溶液中进行。若改用醇溶液则得到氨基甲酸酯，后者是稳定的，且可以分离出来。



该反应为合成伯胺的重要方法，操作简便，产率也比较高。C≤6 的低级脂肪族酰胺生成伯胺的产率为 80%～90%；C = 7 时，生成伯胺的产率约 70%；C>7 的高级酰胺，由于生成的伯胺容易被氧化为相应的腈类，使伯胺的

产率显著降低：



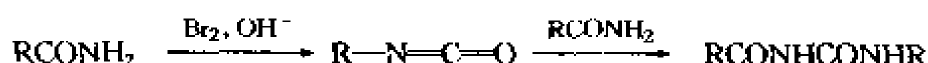
该场合为提高伯胺产率，最好以 MeOH 和 MeONa 代替 H_2O 和 NaOH 与酰胺和溴反应。此时酰胺先生成氨基甲酸酯，后者碱性水解生成伯胺[5,6]。



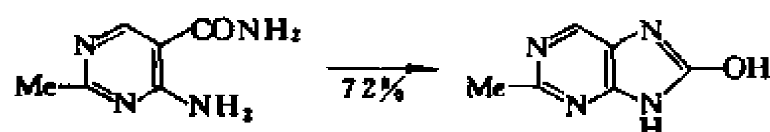
也可以采用先使酰胺卤化生成 *N*－卤代酰胺，然后再将后者碱性水解的方法：



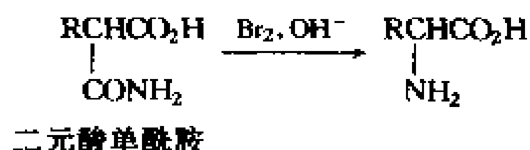
如将二分子酰胺与一分子溴及理论量的氢氧化钠反应，则生成 *N*－酰基－*N'*－烷基脲：

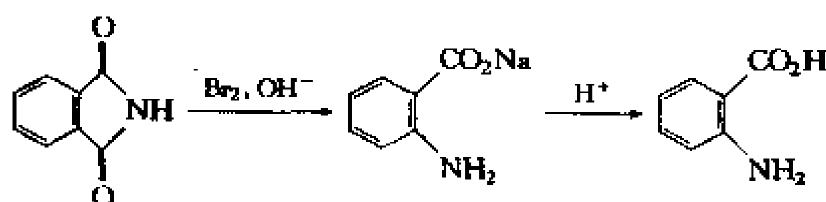


如酰胺分子中在适当位置尚有羟基、氨基等基团，它们能与中间体异氰酸酯发生分子内加成反应，生成环状化合物。例如：



此反应也可用于由二元酸的单酰胺或二甲酰亚胺合成氨基酸：





α－羟基酰胺会发生生成醛的副反应；苯环上有羟基等基团时，有时会发生苯环上的卤化；α，β－炔属酰胺会生成腈；酰胺分子中含有吸电基时，反应

结果生成卤代物[7]。

[1] Wallis E S, et al. Organic Reactions Vol 3. New York: John Wiley & Sons Inc, 1949. 267

[2] Armarego W L F, et al. J Chem Soc Perkin Trans, 1976, I: 2229

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 706

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 983

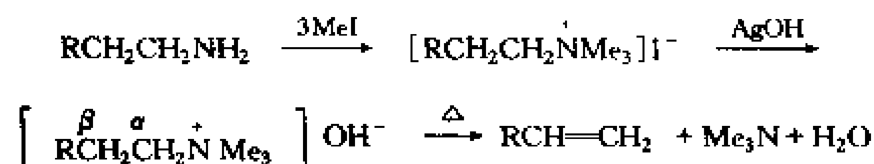
[5] Murr B L, et al. J Amer Chem Soc, 1955, 77: 1684

[6] Radlick P, et al. Synthesis, 1974, 4: 290

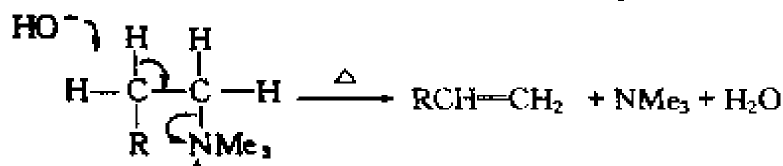
[7] 杜汝励. 分子重排反应. 北京:人民教育出版社, 1981. 89

(81) Hofmann 彻底甲基化

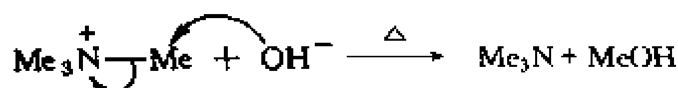
胺类经彻底甲基化后生成季铵盐,再与氢氧化银(或氢氧化钠、乙醇钠、叔丁醇钾等碱性试剂)作用得到相应的季铵碱,后者经热分解生成叔胺、烯烃和水的反应,称为 Hofmann 彻底甲基化,也称为 Hofmann 降解[1,2]。



此反应的机理通常为 E2 消除,而且具有反式消除的特征[3]:



对于 β-碳上无氢原子的氢氧化四甲铵,其热分解时没有烯烃生成,仅生成三甲胺和甲醇:

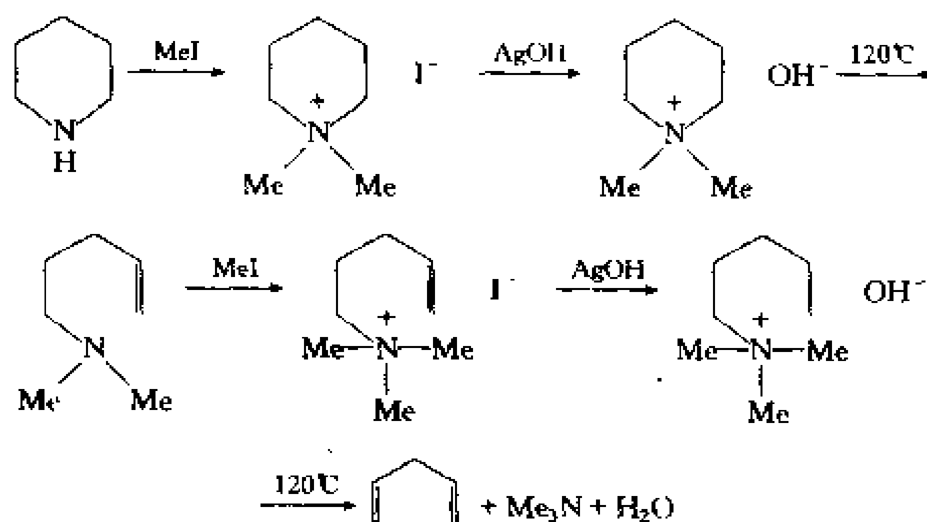


该反应通常采用在减压下加热浓缩季铵碱水溶液的方法,分解温度一般为 100~200℃。常压下则热分解温度较高。也可将季铵盐在醇中用金属钠(或钾)直接进行降解。

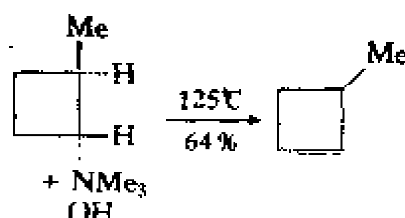
此反应对脂肪胺、脂环胺、杂环胺都能得到理想的结果。脂环胺中,小于八元环时降解产物仅为顺式烯烃;八元环以上时则生成顺式与反式烯烃的混合物,但以后者为主[4]。

用烃基锂(常用苯基锂)、氨基钾－液氨等强碱试剂可以使季铵盐直接进行消除，不必先将其转变为季铵碱，而且可得到高产率的烯烃[5]。例如，溴化－N，N，N－三甲基环辛铵与苯基锂在乙醚中反应，可生成产率为80％的顺式环辛烯和20％的反式环辛烯。而用常法反应仅能得到40％的顺式烯烃和20％的反式烯烃。在氨基钾－液氨中回流则可得到85％产率的反式环辛烯[6,7]。

Hofmann彻底甲基化常用于测定胺类尤其是生物碱类及其它含氮杂环类的分子结构[1]。对于未知结构的胺，可用足量的碘甲烷处理使其生成相应的季铵盐。根据所引入甲基的数目可推断原料是哪一级胺。伯胺、仲胺和叔胺可分别引入三个、二个和一个甲基。又可根据其季铵碱热分解得到的烯烃的结构，推断原料胺的分子结构。例如，六氢吡啶因有环状结构，所以经甲基化和季铵碱热分解生成具有烯键的叔胺，并进一步生成1，4－戊二烯和三甲胺[8]：



Hofmann彻底甲基化还可以作为某些特殊环烯烃的制备方法。例如：



此反应的消除产物还取决于底物的结构。β位有双键的季铵盐，反应时将发生重排；某些杂环化合物还可能发生1，6－消除。

[1] Cope A C, et al. Organic Reactions Vol 11. New York: John Wiley & Sons Inc, 1960. 320

[2] Bentley K W, et al. Techniques of Organic Chemistry Vol 4, pt 2. 2nd ed. New York: Wiley, 1973. 255~289

[3] 马奇J著. 高等有机化学 下册. 陶慎熹译. 北京:高等教育出版社,1990. 232

[4] Cope A C, et al. J Amer Chem Soc, 1955, 77: 1628

[5] Bach R D, et al. J Amer Chem Soc, 1972, 94: 8608

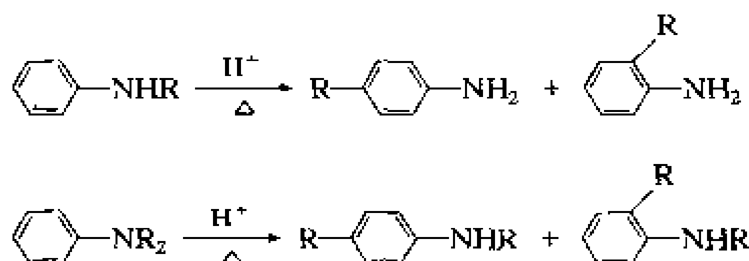
[6] Rabiant J, et al. Bull Soc Chim France, 1957: 798

[7] 同[3], 233

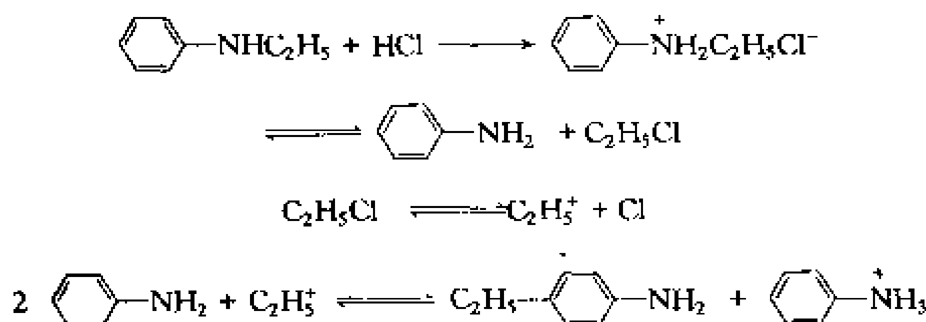
[8] 邢其毅等. 基础有机化学 上册. 北京:人民教育出版社,1980. 499

(82) Hofmann - Martius 重排

N-烷基苯胺在酸催化作用下,于200~300℃加热,发生烷基转移至苯环生成邻和对C-烷基苯胺的重排,称为Hofmann - Martius重排[1,2]。



此重排机理尚无定论,可能为[3]:



此反应的产率一般为50%~70%。通常重排产物中邻位异构体较少,但在氨基对位有其它基团时,邻位异构体的比例将显著增加。

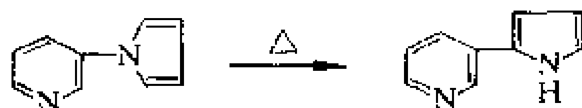
该重排有时伴随发生烷基异构化的副反应:



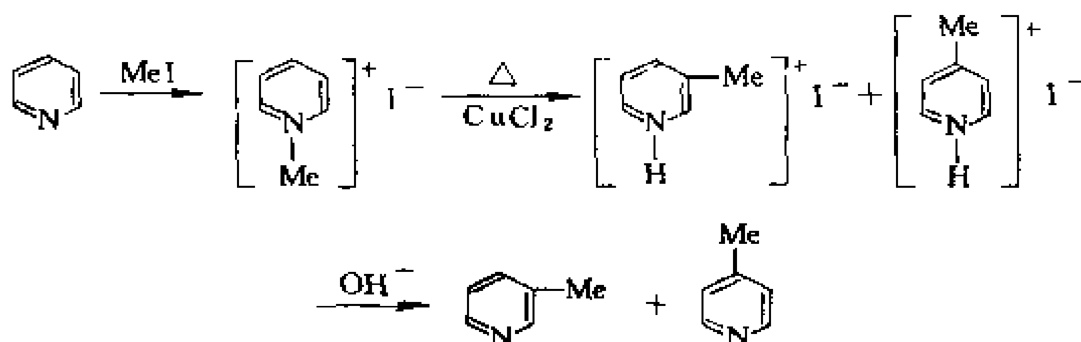
若在$ZnCl_2$,$CoCl_2$,$CdCl_2$等金属盐催化下进行反应,往往可减少副反应而且可避免烷基的异构化:



一些 N－烷基、N－酰基或 N－含氮杂环基的吡咯类化合物可发生类似的反应，生成相应的上述基团取代的 C－取代基化合物。例如：



吡啶一类杂环化合物在与卤代烷反应制得其季铵盐后，于催化剂（如 $CuCl_2$）作用下，加热到 300℃ 左右，也会发生与此类似的重排（Landenburg 重排）生成烷基吡啶：



此重排反应也能在光催化下进行，且重排产物以间位异构体为主，对位异构体通常仅占少量[4]。

［1］ Grillet G F. Mechanisms of Molecular Migration Vol 3. New York: Wiley, 1971. 237

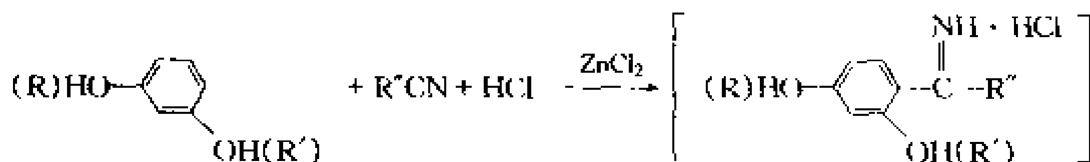
［2］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 503～504

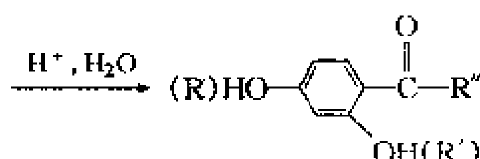
［3］ Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 662

［4］ 乌锡康等. 有机人名反应集 第1册. 北京：化学工业出版社，1984. 520

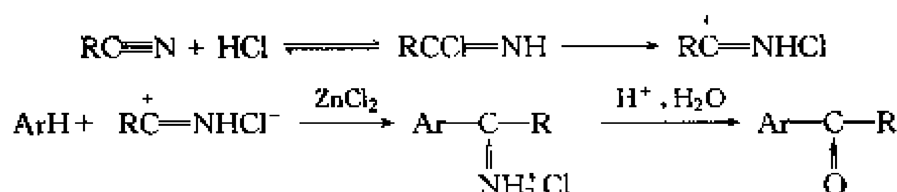
（83）Houben－Hoesch 反应

酚或酚醚一类活泼的芳香族化合物与质子酸（HCl, HBr, H_2SO_4 等）在 Lewis 酸（$ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$ 等）催化作用下与脂肪腈或芳香腈发生缩合作用，缩合物经酸性或碱性水解生成相应的酮类化合物，此反应称为 Houben－Hoesch 反应[1,2]。



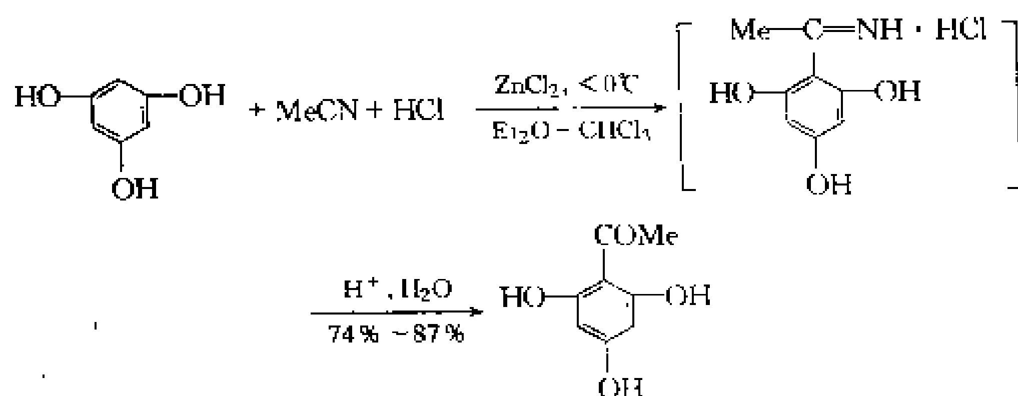


该反应的机理可能是腈先转化为氯化亚胺，然后对底物进行亲电进攻，最后水解成酮[3]：

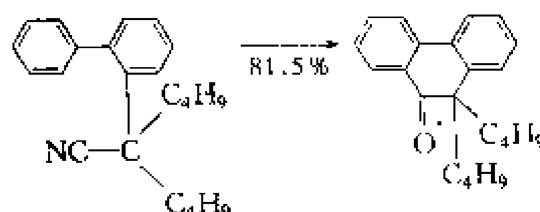


该反应常用氯仿、丙酮、乙醚－氯仿及氯苯等为溶剂。尤其适用于底物为多元酚与多元酚醚的场合。特别是当底物中的—OH 或—OR 等供电基彼此处于间位时，由于其活化作用于相同碳原子上，对反应更为有利，产率也增加。芳环上有吸电基的底物对此反应不利。该反应具有原料易得，反应过程中不会发生取代基转移等优点。

脂肪族腈与芳香族腈都可使用，但前者反应性能更强。考虑到腈在此反应条件下易发生聚合（二聚、三聚）作用，通常应使其过量，以得到理想的产率。一个有代表性的实例如下[4]：

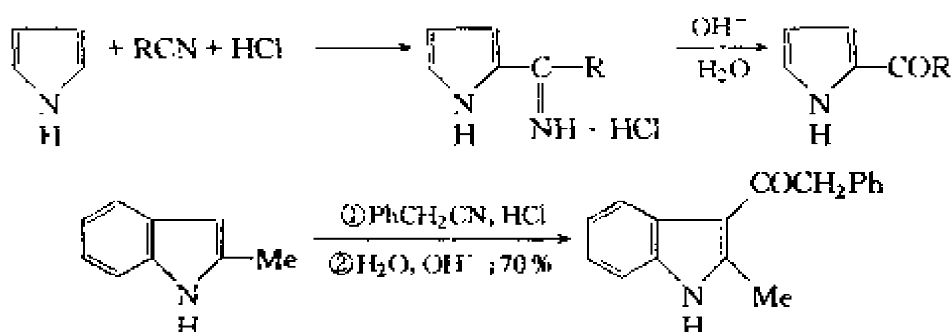


某些底物还可发生分子内的 Houben－Hoesch 反应：

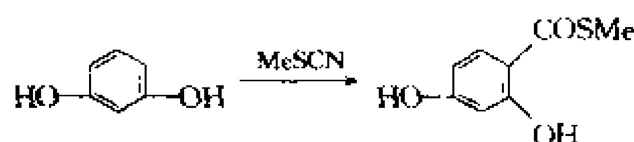


杂环族的羟基化合物、吡咯、吲哚及其烷基化合物等也可由此反应进行酰

基化，得到相应的酮类衍生物，且通常不需要催化剂。例如：



以烃基硫代氰酸酯代替腈与酚或酚醚反应，可制备硫代苯甲酸酯：



[1] Spoerri P E, et al. Organic Reactions Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1949. 387

[2] Olah G A. Friedel－Crafts and Related Reactions Vol 3, Part 1. New York: Interscience, 1964. 383

[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 497

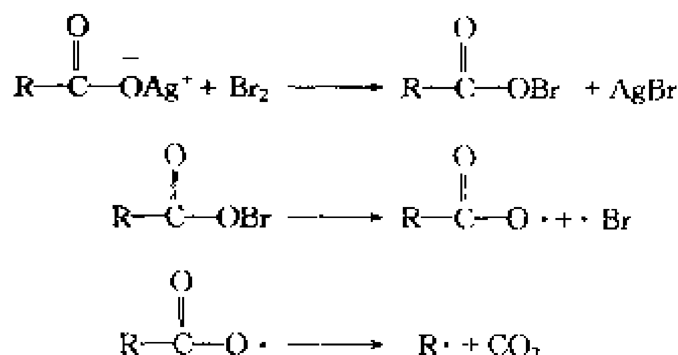
[4] Gulati K C, et al. Organic Syntheses Coll Vol 2. N Y: Queens College, Flushing, 1943. 522～523

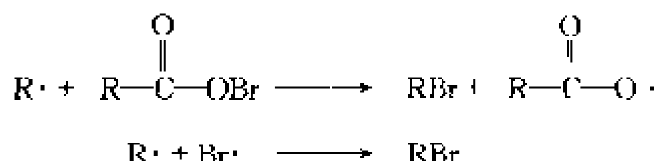
(84) Hunsdiecker 反应

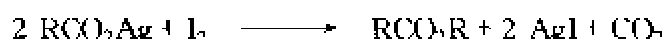
在四氯化碳中干燥的羧酸银与卤素共热，生成比羧酸少一个碳原子的卤代烃的反应，称为 Hunsdiecker 反应[1,2]。



此反应可能是按自由基机理进行的[3]：







该反应应该用等物质的量的羧酸银与卤素。卤素量不足，当两者比例为2比1时，将发生生成酯的副反应：

$$2\ RCO_2Ag + I_2 \longrightarrow RCO_2R + 2\ AgI + CO_2$$

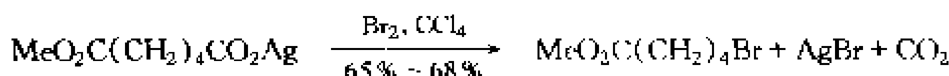
当两者比例为3比2时，将生成卤代烃与酯的混合物：



$$3\ RCO_2Ag + 2\ I_2 \longrightarrow RCO_2R + RI + 3AgI + 2\ CO_2$$

此反应中卤素常用溴，用氯时生成的氯代烃产率较低。生成卤代烃的产率依伯>仲>叔的次序递降[4]。通常 $C_2 \sim C_{18}$ 的饱和脂肪酸银都可得到良好产率的卤代烃。底物中除 α 位外，其它位置的取代基对反应一般无影响。

该反应主要用于脂肪族、脂环族，以及某些芳香族与杂环族卤化物的制备。例如，由十二酸银制备1-溴十一烷；由环丁烷甲酸银制备环丁基溴等。尤其适用于合成难以用其它方法制备的 ω-卤代酸酯类：



$$MeO_2C(CH_2)_4CO_2Ag \xrightarrow[65\% \sim 68\%]{Br_2,\ CCl_4} MeO_2C(CH_2)_4Br + AgBr + CO_2$$

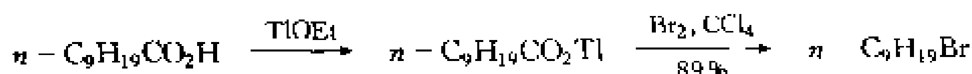
当底物为芳香族羧酸银时，芳环上的吸电基有利于反应，而供电基则使反应活性降低。

此反应的局限性在于许多羧酸银对热不稳定，难以获得干燥而纯净的银盐，少量水又将明显影响产率。为此，Cristol 提出了改进法。此法将羧酸与过量的氧化汞在四氯化碳中与卤素直接反应。在此场合少量水对产率无大影响[5]：



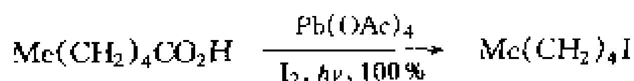
$$2\ RCO_2H + 2\ Br_2 + HgO \xrightarrow[\triangle]{CCl_4} 2\ RBr + HgBr_2 + 2\ CO_2 + H_2O$$

还可以利用容易制备而且对热稳定的羧酸铊代替羧酸银进行反应[6]：



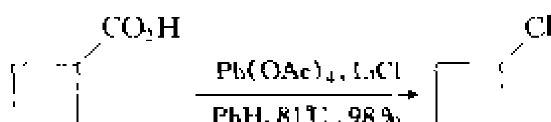
$$n-C_9H_{19}CO_2H \xrightarrow{TlOEt} n-C_9H_{19}CO_2Tl \xrightarrow[89\%]{Br_2,\ CCl_4} n-C_9H_{19}Br$$

Barton 改进法是将羧酸与四乙酸铅和碘在光引发下反应生成碘代烃，产率为 63%～100%。此法适用于合成伯、仲碘代烃[7]：



$$Me(CH_2)_4CO_2H \xrightarrow[I_2,\ h\nu,\ 100\%]{Pb(OAc)_4} Me(CH_2)_4I$$

Kochi 改进法是将羧酸与四乙酸铅在 LiCl 或 KCl, $CaCl_2$ 等存在下共热进行脱羧，生成良好产率的氯代烃。此法适用于仲与叔氯代烃的制备[8]：



[1] Ingham R K. Chem Rev, 1956, 56: 219

[2] Sheldon R A. Organic Reactions Vol 19. New York: John Wiley & Sons Inc, 1972, 279－421

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 470－471

[4] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 152

[5] Meek J S, et al. Organic Synthesis Coll Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1973. 126

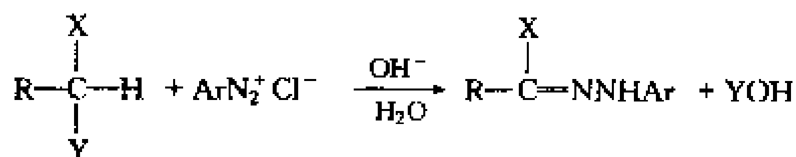
[6] Mckillop A, et al. J Org Chem, 1969, 34: 1172

[7] Barton D H. J Chem Soc, 1965: 2438

[8] Kochi J K. J Amer Chem Soc, 1965, 87: 2500

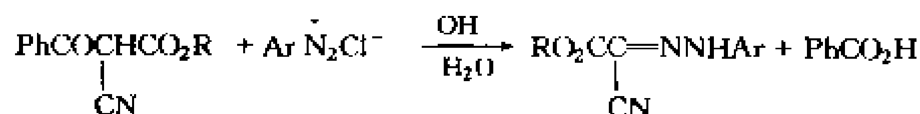
(85) Japp－Klingemann 反应

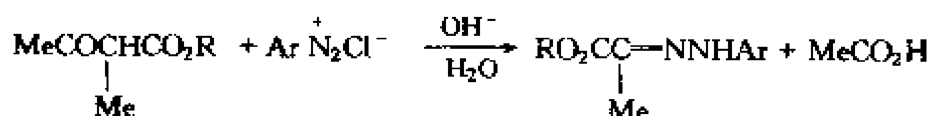
芳香族重氮盐在碱性介质中与含活泼亚甲基化合物（β－二酮、β－酮酸、β－酮酸酯等）的烯醇式异构体发生偶联生成芳腙类化合物的反应，称为 Japp－Klingemann 反应[1,2]。



X, Y 可为—COR, —COPh, —CO_2R, —CN, —NO_2 等吸电基

例如：

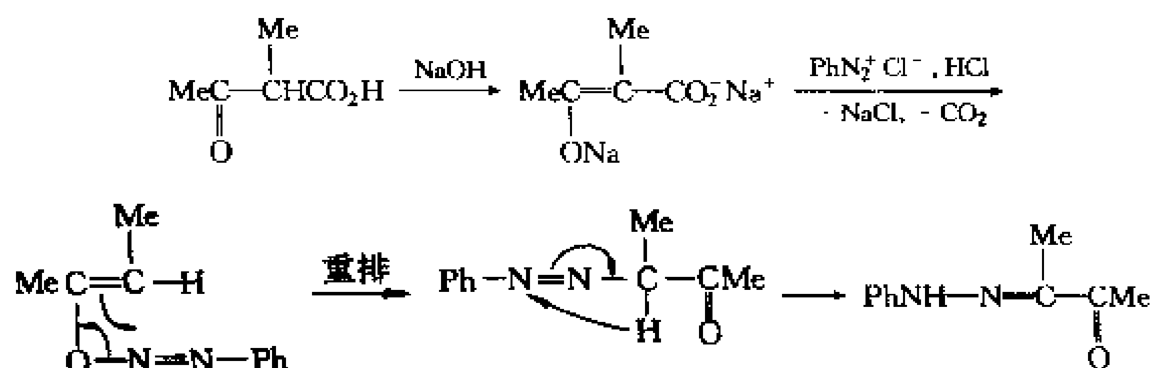




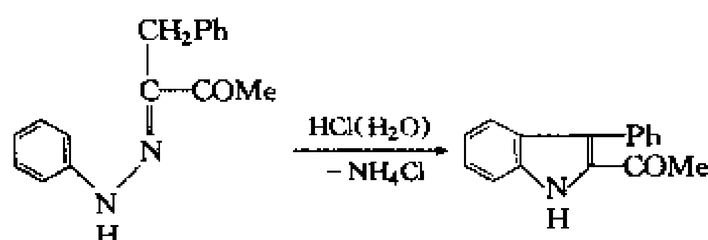
上述含活泼亚甲基化合物的活化基团至少有一个应是酰基或羧基。在反应过程中，一般这些基团与母体分裂并相应生成羧酸或二氧化碳。这些活化

基团失去的先后次序大致为：$-CO_2H$, CH_3CO-, $PhCO-$, $-CO_2R$, $-CN$[3]。

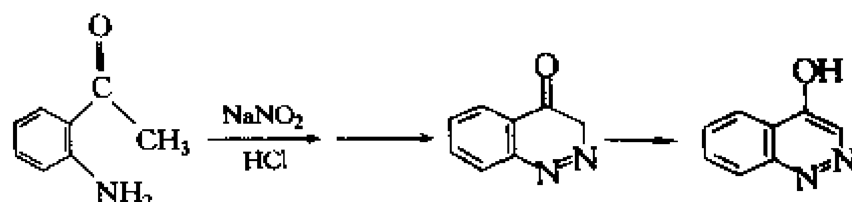
此反应的机理为芳香族重氮盐首先与活泼亚甲基化合物的烯醇式异构体偶联生成 *O* - 偶氮化合物，再经分子内重排生成 *C* - 偶氮化合物，最后生成芳腙[4,5]：



在有机合成中，该反应主要用于芳腙类的制备。也可以利用此反应生成的芳腙进一步合成吲哚类化合物，例如：



此反应在适当场合还可用于环化。例如，邻氨基苯乙酮虽不具有活泼亚甲基，但重氮化后可经此反应发生环化生成环酮，后者经互变异构生成芳杂环类化合物：



[1] Phillips R R. Organic Reactions Vol 10. New York: John Wiley & Sons Inc, 1959. 143~178

[2] Dubenko R G, et al. Zh Org Khim, 1980, 16: 1816

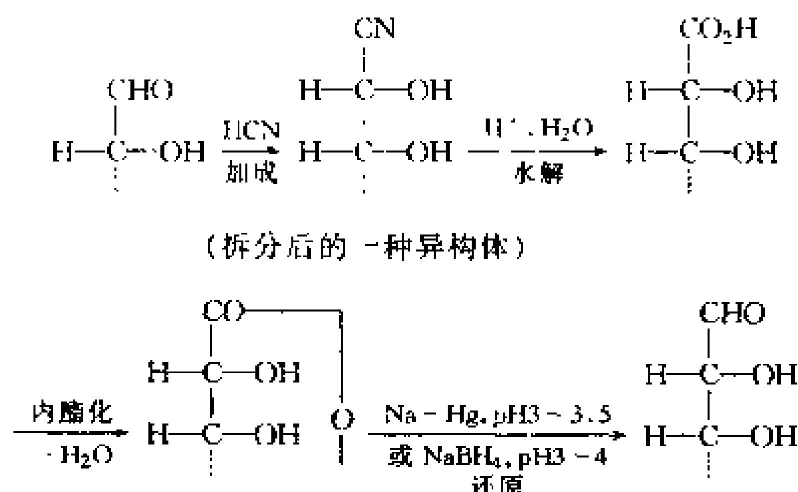
[3] Patai S. Glossary of Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1962. 114

[4] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 677

[5] Lozinskii M O, et al. J Amer Chem Soc, 1972, 8: 785

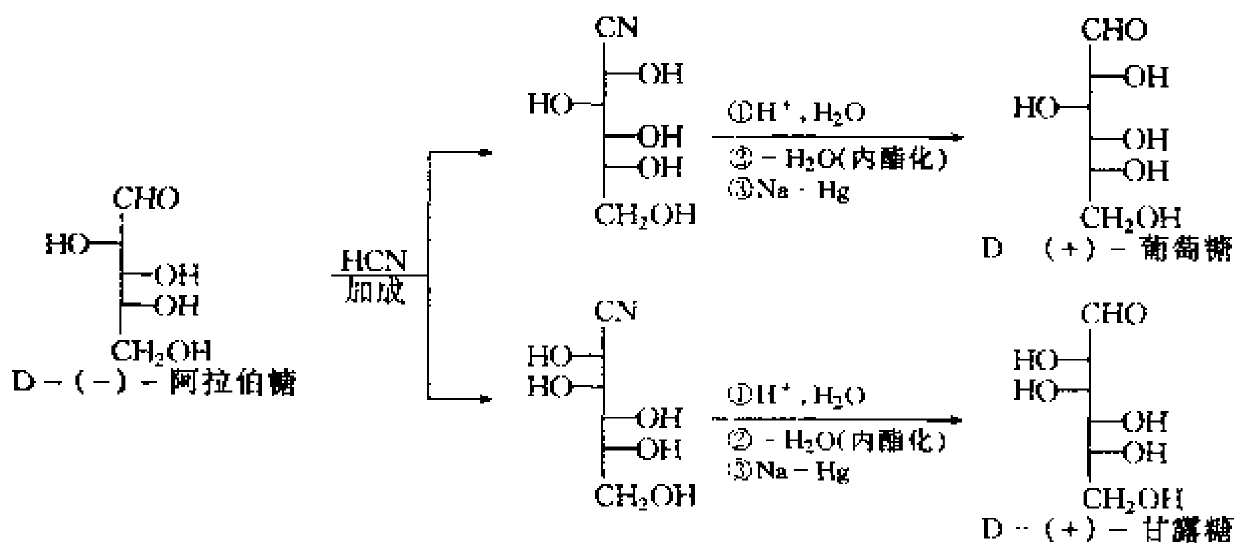
(86) **Kiliani－Fischer 合成**

此合成为醛糖碳链的增长法。该法可认为由四步反应组成：①醛糖的醛基与氰氢酸加成生成两种光学异构的氰醇混合物，经适当拆分可将两者分离；②氰醇水解生成羟基酸；③羟基酸经内酯化生成 γ－内酯；④内酯还原生成比原碳链增加一个碳原子的醛糖[1-3]。



经过上述第一步的加成反应，醛糖分子中形成了一个新的手性碳原子，因而最终产物为两种差向异构的醛糖。由于原来分子中的手性碳原子对新形成的手性碳原子具有一定的影响，因而形成的两种可能的差向异构体的量并不均等[4]。在此加成反应的条件下生成的主要为一种构型的氰醇，其差向异构体的量很少。

Kiliani－Fischer 合成用于由低级醛糖制备高一级的醛糖[5]，最多可合成至十碳糖。其代表性的实例为由 D－(－)－阿拉伯糖制备 D－(＋)－葡萄糖和 D－(＋)－甘露糖：



[1] Hough L, et al. in: Pigman W W Ed. Carbohydrates Vol IA. New York: Academic Press, 1972. 118

[2] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1985. 907~909

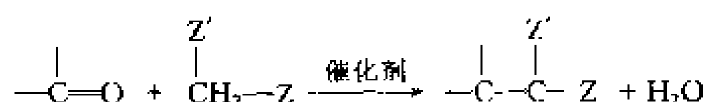
[3] Moury T. Chem Rev, 1948, 42: 239

[4] 邢其毅等. 基础有机化学 下册. 北京:高等教育出版社,1983. 637

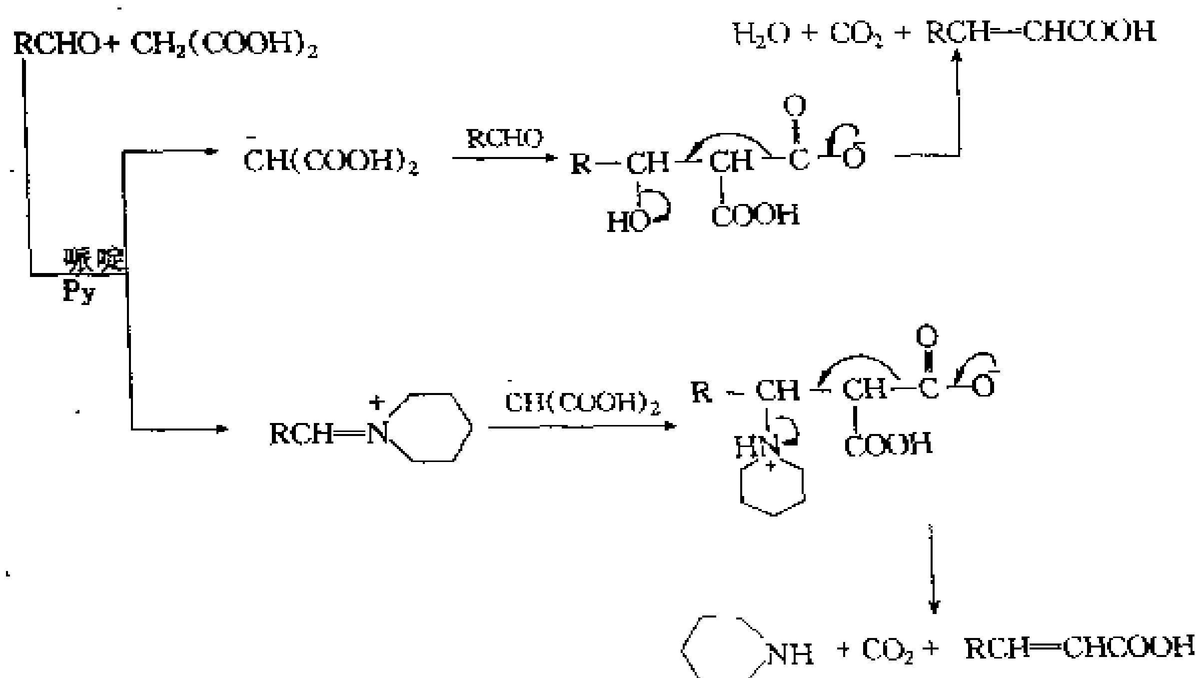
[5] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1961. 941~942

(87) Knoevenagel 反应

在催化剂存在下,羰基化合物与含活泼氢化合物间的缩合反应,称为 Knoevenagel 反应[1,2]。



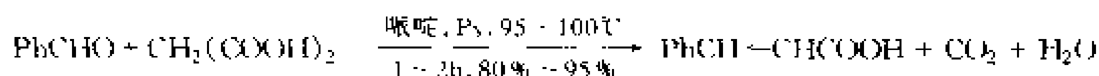
反应产物主要为 α,β-不饱和化合物。其中 Z, Z′可以是 CHO, COR, COOR, CN, NO_2, SOR, SO_2R, SO_2OR 或 COOH。本反应的机理比较复杂,对于不同的反应系统,其机理可能不同[3,4]。当使用哌啶做催化剂时,除了使活泼亚甲基变成碳负离子外,也可能是哌啶与羰基化合物先形成烯胺类。例如:

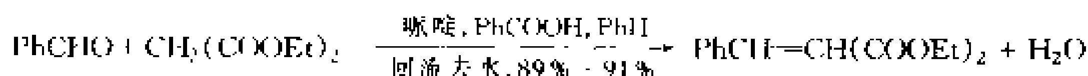


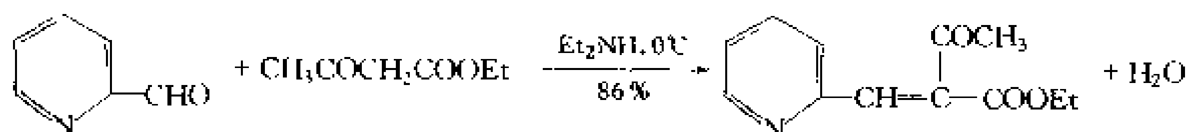
可作为反应催化剂的有 NH_3, RNH_2, 吡啶和哌啶等弱碱,也可用 CsF, RbF, SnF_2, KF 等氟负离子碱或醋酸铵等。反应常在乙醇、苯或吡啶等溶剂中

进行。

脂肪醛、脂环醛、芳香醛和杂环醛均易发生本反应，其中以芳香醛的反应最为重要。催化剂优先与高活性的亚甲基化合物生成碳负离子，降低了醛分子间发生羟醛缩合的可能性，因而产率良好[4,5]。例如：







虽然丙二酸及其酯能与羰基较活泼的丙酮或环己酮等反应，但产率偏低。一些不活泼的酮则更难发生反应，必须用氰乙酸酯等更高活性的亚甲基化合物才能获得高产率的缩合产物。例如，2－辛酮与氰乙酸乙酯间的缩合反应，产率为90%。

〔1〕 March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 835－836

〔2〕 Jones G. Organic Reactions Vol 15. New York: John Wiley and Sons Inc, 1967. 204－599

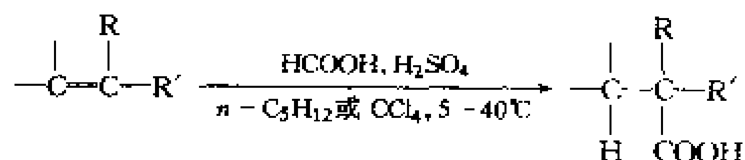
〔3〕 Tanikaga R, et al. Chem Lett, 1985: 1583

〔4〕 House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京：北京大学出版社，1985. 513－519

〔5〕 王葆仁. 有机合成反应 下册. 北京：科学出版社，1985. 855－874

(88) Koch－Haaf 反应

烯类用甲酸和浓硫酸混合物处理，发生氢羧基化而生成三烃基取代乙酸的反应，称为 Koch－Haaf 反应[1,2]。

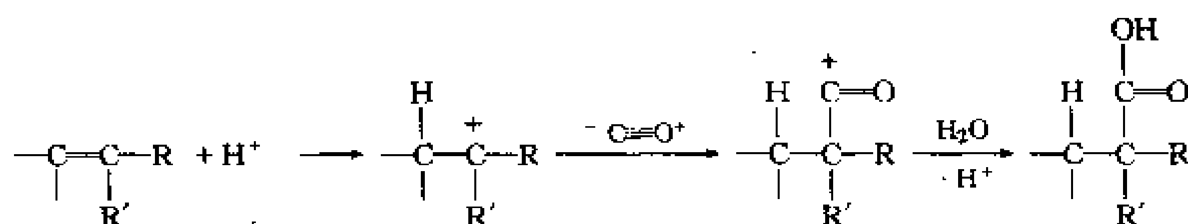


未经改良的 Koch 反应以一氧化碳为氢羧基化试剂，需在较高温度和压力下进行，反应条件较苛刻。

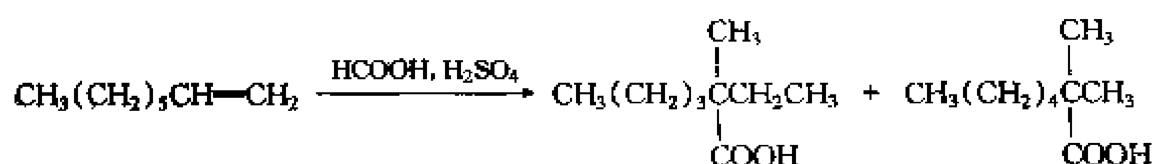
本反应的机理如下：由质子进攻烯键的不饱和碳原子，所产生的碳正离子随即进攻来自甲酸分解的一氧化碳而形成酰基正离子，后者和水作用生成产

物[3]。

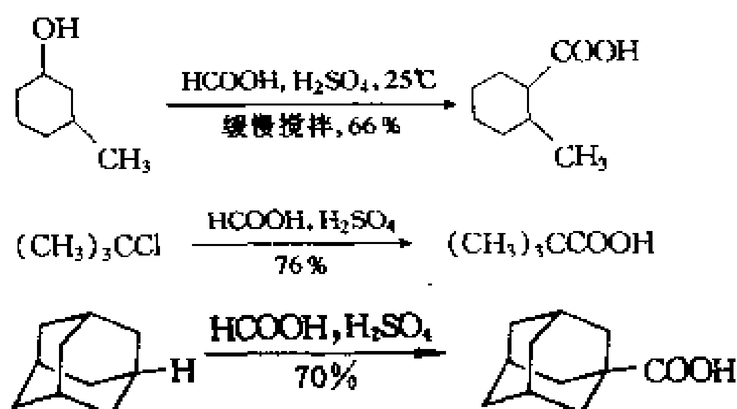




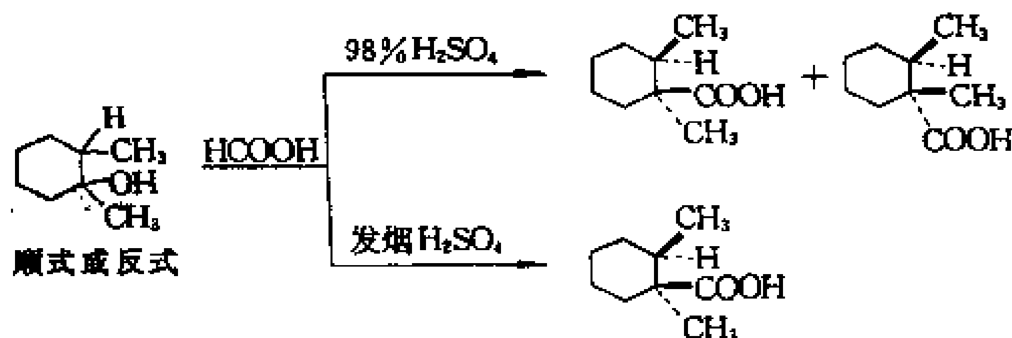
反应过程形成的碳正离子，其稳定性与羧酸的产率直接相关。叔碳正离子最稳定，故本反应主要用以制取三烃基取代乙酸。反应的加成方向遵循Markovnikov规则，且常发生碳架重排。例如：



脂肪族和脂环族醇、氯代烷、醚和叔碳原子上连有氢的烷烃等亦能发生类似的反应。例如：



本反应无立体选择性，产物结构和异构体的比例取决于反应条件。例如：



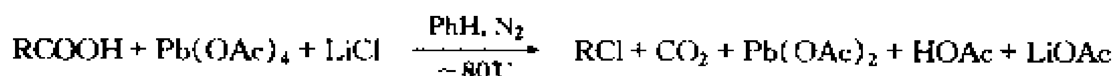
[1] 乌锡康等. 有机人名反应集 第2册. 北京:化学工业出版社,1984. 35～37

[2] Koch H, et al. Liebigs Ann Chem, 1958, 618: 251

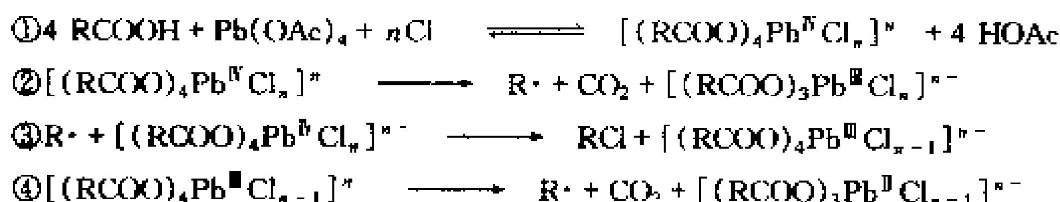
[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc. 1985. 720～721

(89) Kochi 反应

羧酸用四乙酸铅和氯化锂处理,发生脱羧氯化生成氯代烃的反应,称为Kochi 反应[1,2]。

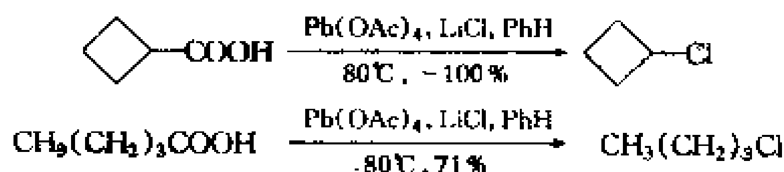


反应属自由基机理[1~3],主要过程可表示如下:



第一步是配位体的交换反应;第二步是链引发反应,络合物内 Pb^{IV} 与配位的羧酸根离子发生氧化还原反应,生成R·,Pb^{III} 中间体和 CO_2;第三、四步是链增长反应,R·从 Pb^{IV} 络合物中夺取氯,生成 RCl 和 Pb^{III} 中间体,随后 Pb^{III} 中间体分解为 Pb^{II} 中间体并释出 R·以使链式反应继续下去。

本反应产率良好(60%～100%),特别适用于从二烃基或三烃基取代乙酸制备相应的氯代烃。脂环族和杂环族羧酸能获得高产率的氯代烃。单烃基取代乙酸和芳香族羧酸转变为相应的氯代烃时产率较低。



可以用 LiBr 或 LiI 代替 LiCl 进行反应,得到相应的溴代烃或碘代烃。若无卤化锂存在,则主产物是烷烃、烯烃或乙酸酯。铜盐可加速脱羧氯化反应。

本法的副反应是 Pb^{IV} 与相连(未交换)的乙酸根离子进行类似的自由基反应,形成氯甲烷。

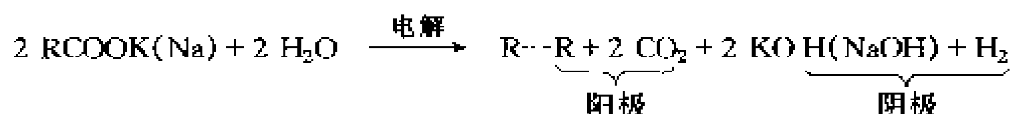
[1] Kochi J K. J Org Chem, 1965, 30: 3265

[2] Kochi J K. J Am Chem Soc. 1965, 87: 2500

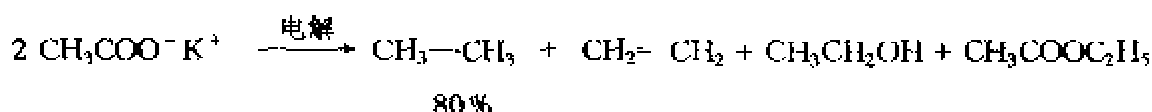
[3] 凯里 F A 等著. 高等有机化学 A卷. 夏炽中译. 北京:人民教育出版社, 1981. 454～455

〔90〕**Kolbe 反应**

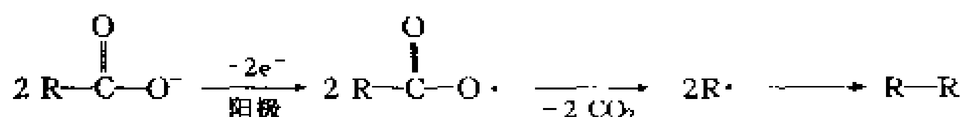
一元羧酸钾盐或钠盐的浓水溶液电解时发生脱羧偶联的反应，称为 Kolbe 反应[1~3]。



现在一般是采用羧酸的甲醇溶液，加入少量的甲醇钠使羧酸成为羧酸钠进行电解。电解时，在阴极上钠离子被还原为金属钠后再同甲醇作用形成甲醇钠并释放出氢气，甲醇钠供循环使用。不论在何种介质中电解，除生成烃基偶联的主产物外，还有少量的烯、醇和酯等副产物生成。例如：



除少数持不同观点者外[5,6]，大多数学者认为 Kolbe 反应是经过自由基的反应机理[1~4]：

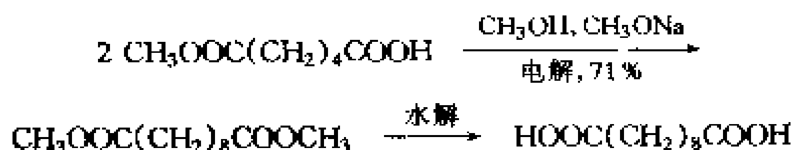


乙酸盐电解时可得到 80% 产率的乙烷；C_3～C_4 饱和羧酸盐电解时产率较低；C_5～C_{58}饱和羧酸盐电解的产率为 60%～80%；两种不同的脂肪酸盐的混合物进行电解则得到烃的混合物。

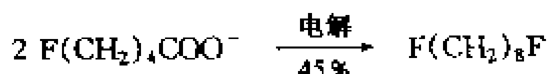


带某些官能团的羧酸盐亦能发生本反应，这些反应在有机合成中颇为有用。例如：

①二元酸单酯电解时生成更高级的二元酸酯，水解后成为二元羧酸。

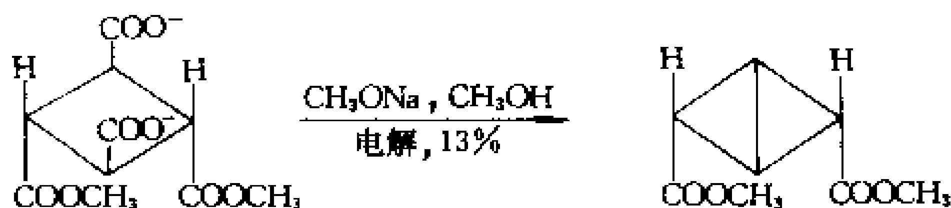


②连有卤素或硝基的羧酸盐，电解时生成相应的取代烷烃。例如：

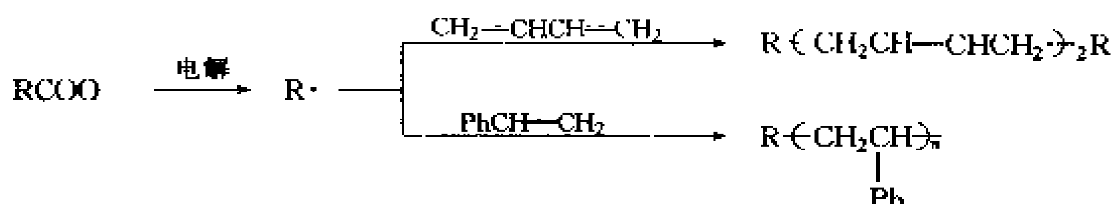


③环状二元酸盐电解时先脱去二氧化碳成为双自由基，如果位置适宜，分

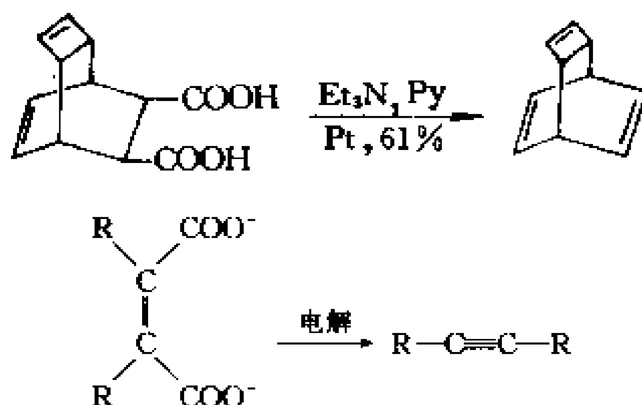
子内部可形成价键，生成二环化合物。例如：



此外，若电解液中有1,3－丁二烯或苯乙烯等易被自由基引发的物质存在，则分别发生二聚或多聚反应：



下列情况难以发生正常的Kolbe反应：α－碳原子有支链的羧酸，电解反应的主产物是烯烃；α,β－不饱和羧酸及芳香族羧酸很难甚至不进行反应；饱和或不饱和1,4－二羧酸电解时生成烯烃或炔烃。例如：



[1] Schafer H J. Angew Chem Int Ed Engl, 1981, 20: 911～934

[2] Baizer H J. Tetrahedron, 1984, 40: 935～969

[3] Vijh A K, et al. Chem Rev, 1967, 67: 623～664

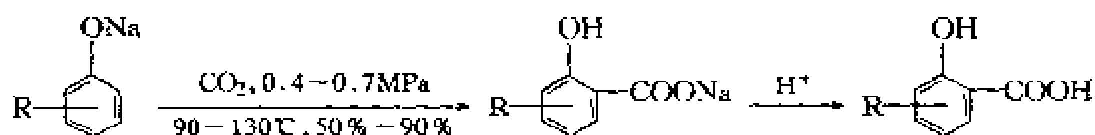
[4] Kraeutler B, et al. J Am Chem Soc, 1978, 100: 4903

[5] Eberson L, et al. J Am Chem Soc, 1966, 88: 1686

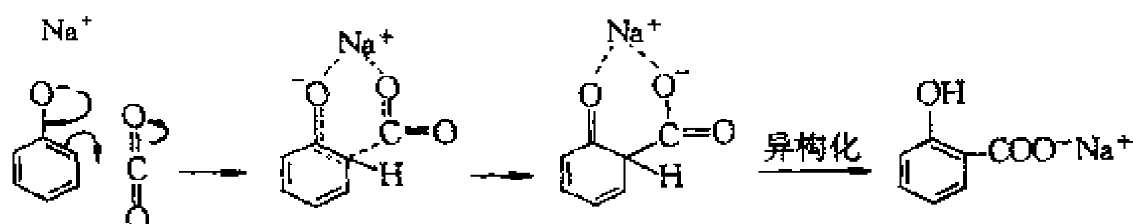
[6] Coleman J P, et al. J Chem Soc, Perkin Trans Ⅱ, 1974: 1064

(91) Kolbe－Schmitt 反应

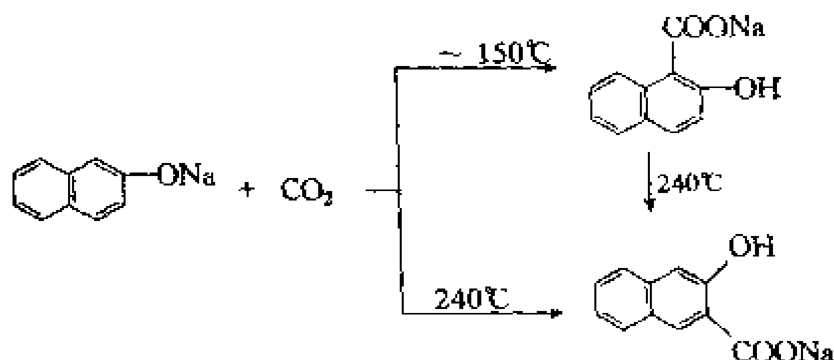
酚钠与二氧化碳在加压条件下发生羧基化生成酚酸的反应，称为Kolbe－Schmitt反应[1,2]。



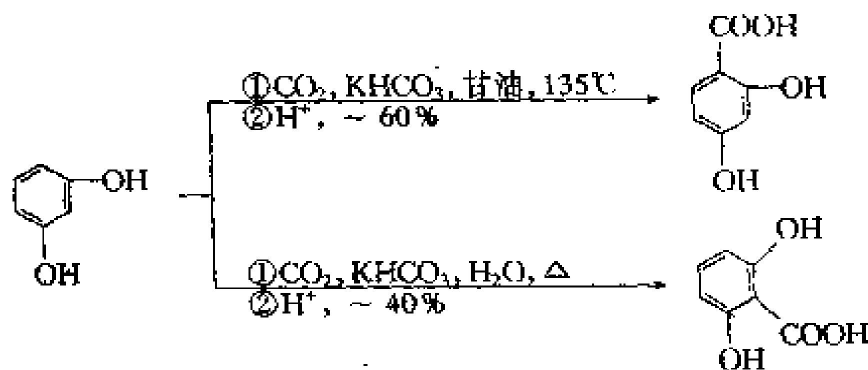
本反应的机理尚不甚清楚，可能是经如下过程[3,4]：



多种酚钠可发生本反应。羧基主要导入羟基的邻位，同时产生少量的对位异构体。反应是可逆的，产物结构明显受反应温度影响。例如，苯酚钠在较低温度（～130℃）时主要得到邻羟基苯甲酸钠，而在较高温度（250～300℃）时则主产物为对羟基苯甲酸钠。2－萘酚钠在不同的温度下反应，其主产物结构也不同：



进行反应时所用的酚盐应十分干燥并经粉碎。反应介质可用二噁烷、吡啶、甘油、酮类或煤油等。多元酚还可用水做溶剂，加入碱金属碳酸氢盐并通入二氧化碳进行反应。例如：



酚盐中碱金属种类明显影响邻、对位产物的比例，若以苯酚钾代替苯酚钠

在 130℃ 时发生反应，主产物为对羟基苯甲酸钾。

本反应广泛应用于制备酚酸，因而在合成染料和医药工业中有重要用途。

吡咯环的活性与酚的活性相当，其钾盐能起类似的 Kolbe - Schmitt 反应，生成吡咯 2 - 甲酸和吡咯 - 3 - 甲酸的混合物。

［1］ Lindsey A S, et al. Chem Rev, 1957, 57: 583 - 620

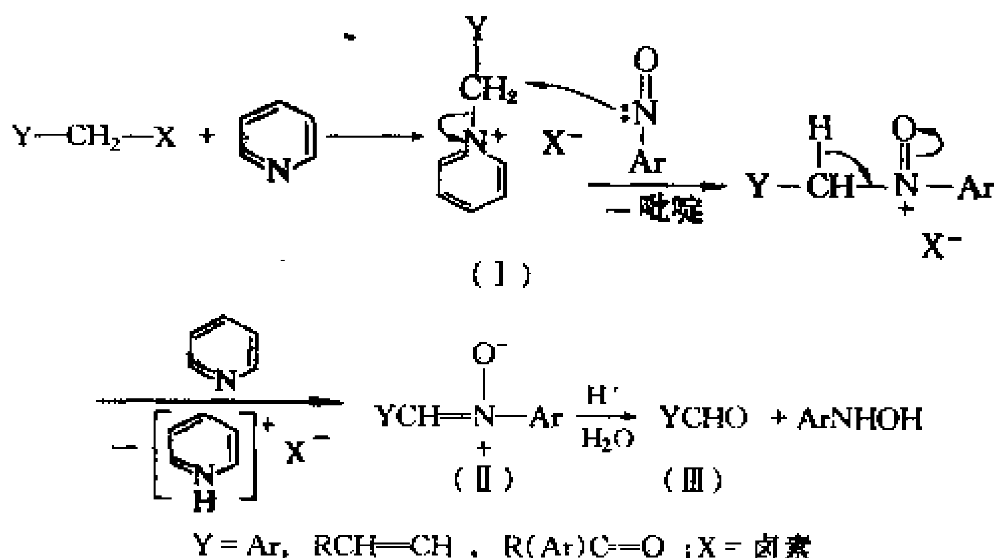
［2］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 491 - 492

［3］ Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Corp, 1961. 798 - 799

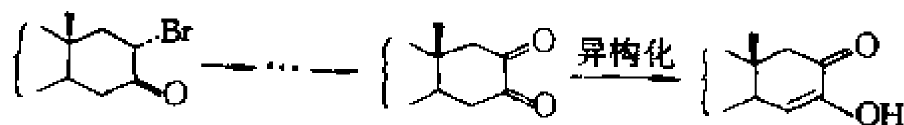
［4］ Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 399 - 400

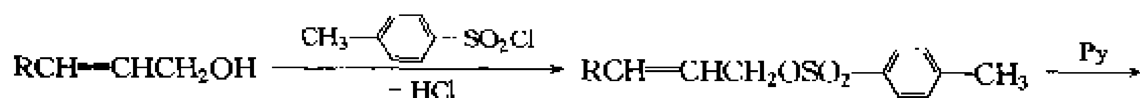
(92) Kröhnke 醛合成

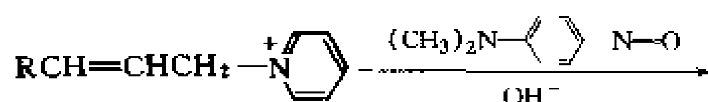
Kröhnke 醛合成是指由以下各步组成的自有机卤化物合成醛的方法[1,2]：①有机卤化物与吡啶作用，生成吡啶季铵盐(Ⅰ)；②(Ⅰ)中亚甲基很活泼，易与芳香族亚硝基化合物缩合，生成 Schiff 碱的 *N* - 氧化物(Ⅱ)；③(Ⅱ)经酸性水解得到目标产物醛(Ⅲ)。反应机理可表示如下[3]：

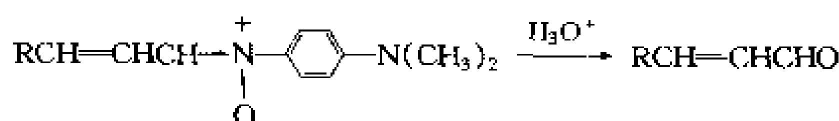


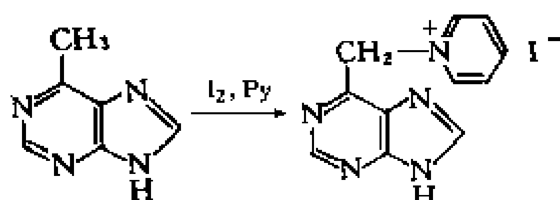
可用本反应制备多种醛，如芳醛、α,β - 不饱和醛和 α - 酮醛等，但不宜用于制备饱和脂肪醛。由于反应条件非常温和，故特别适用于不稳定醛类的合成。至今，Kröhnke 合成有如下几方面的发展[4]：可用来制备酮类；可用不饱和醇或较活泼的甲基化合物为起始原料；Schiff 碱 *N* - 氧化物先用肼交换，再用亚硝酸酯分解，产率高于直接水解法。例如：

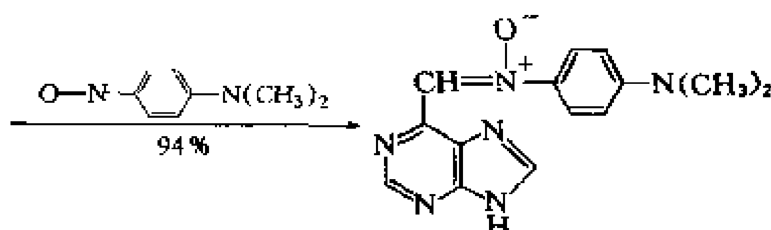


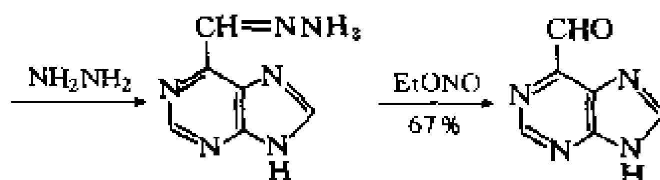












[1] Angyal S J. Organic Reactions Vol 8. New York: John Wiley and Sons Inc, 1954. 203

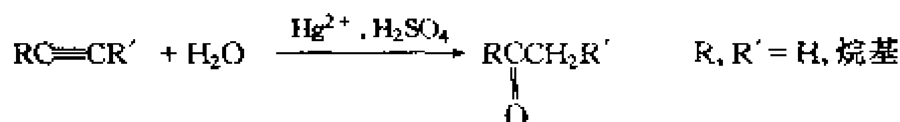
[2] Hamer J, et al. Chem Rev, 1964, 64: 481

[3] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 595

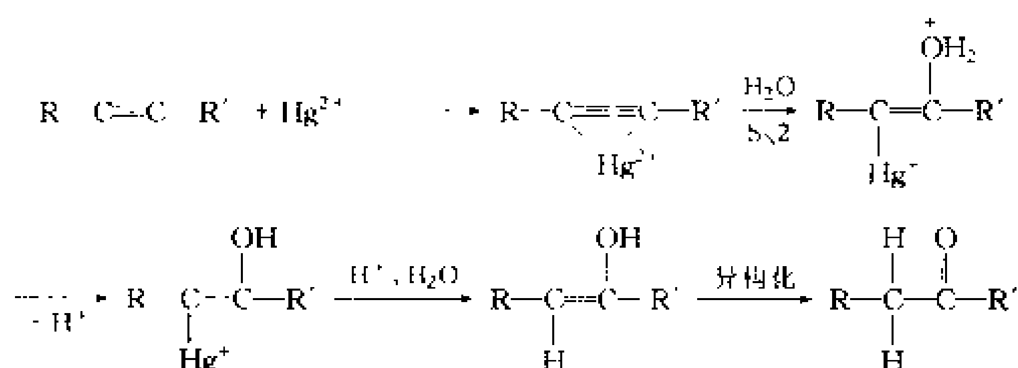
[4] 乌锡康等. 有机人名反应集 第2册. 北京:化学工业出版社, 1984. 59~62

(93) Kucherov 反应

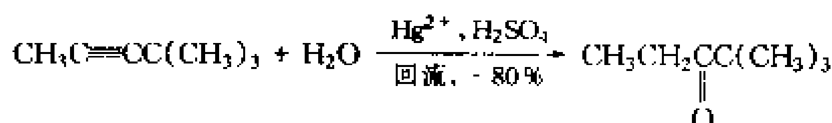
炔烃在 Hg^{2+} 催化下发生水合，生成相应的羰基化合物的反应，称为 Kucherov 反应[1,2]。



反应机理可表示如下[3]:

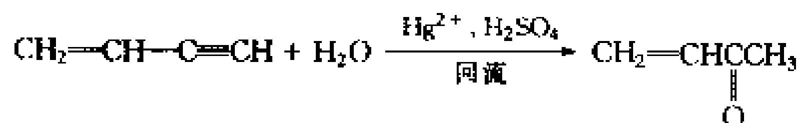


反应中加成方向遵循 Markovnikov 规则 乙炔水合生成乙醛，其它炔烃水合生成酮。二烷基乙炔水合通常得到两种酮的异构体，若炔烃分子两个不饱和碳原子所连接的两个烷基其一为伯烷基而另一个为仲或叔烷基时，则靠近仲碳或叔碳的不饱和碳原子优先形成羰基。例如：

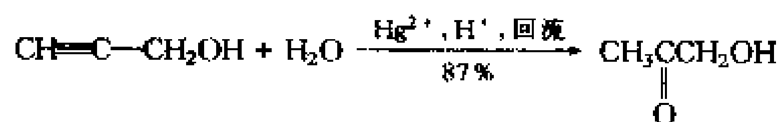


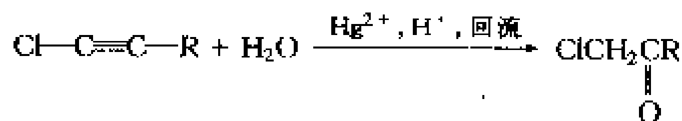
由于乙炔水合的产物乙醛是还原剂，使 Hg^{2+} 变为 Hg^{+} 或 Hg，所以在反应中常加入 $Fe_2(SO_4)_3$ 使 Hg^{+} 和 Hg 再生为 Hg^{2+}，以保持催化剂的浓度。除 Hg^{2+} 外，还可用 BF_3 或 Tl(Ⅲ)盐作为反应的催化剂[2,4]。

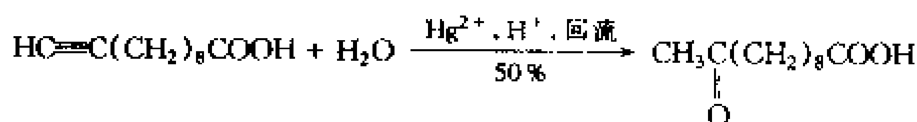
当分子中同时存在烯键和炔键时，炔键仍可选择性地发生水合。



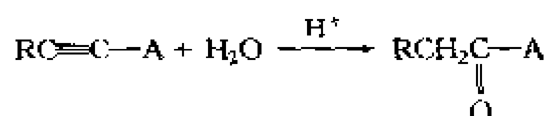
许多炔烃衍生物能发生本反应，取代基的性质对水合方向有明显的影响。例如：







有些炔烃衍生物相当活泼，只需用酸催化即能水合。



A = OR, SR, NR_2，分别生成酯、硫羟酸酯或酰胺。

[1] 顾可权编著．重要有机化学反应．第2版．上海：上海科学技术出版社，1983．241～244

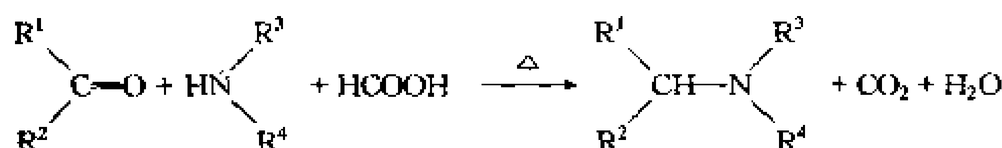
[2] 乌锡康等．有机人名反应集　第2册．北京：化学工业出版社，1984．62～63

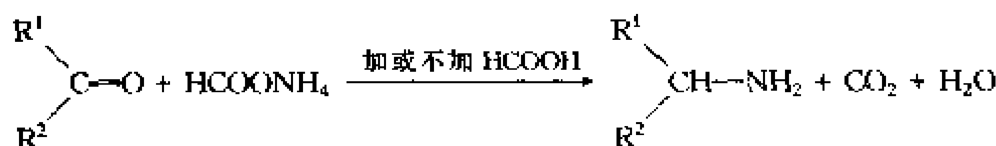
[3] March J．Advanced Organic Chemistry．3rd ed．New York：John Wiley and Sons Inc，1985．683～684

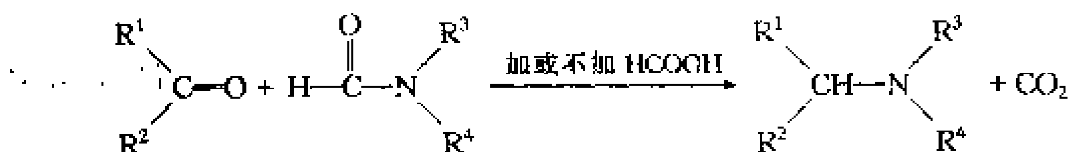
[4] Uemura S, et al．Bull Chem Soc，Jpn，1967，40：1499

(94) Leuckart 反应

醛、酮与氨(或伯胺、仲胺)在甲酸存在下加热，或与甲酸铵(或甲酰胺)及甲酸(或不加)共热，发生还原氨基化而生成相应的伯、仲或叔胺的反应，称为 Leuckart 反应[1]。

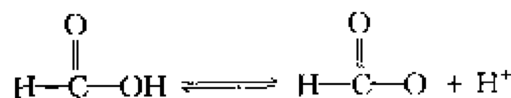


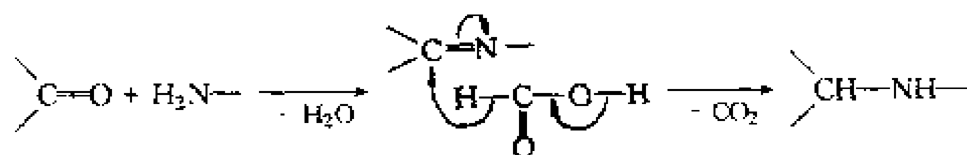


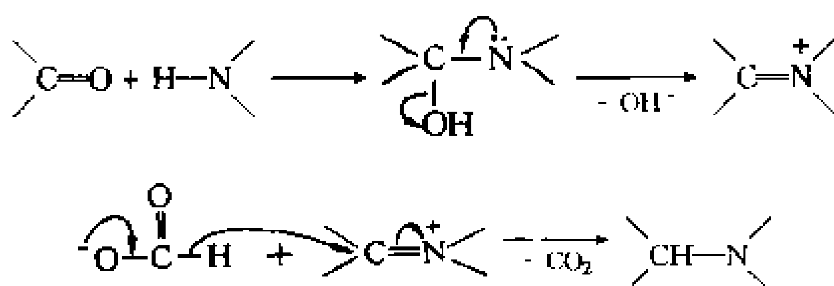


R^1 = H，烷基，芳烃基，杂环基；R^2 = 烷基，芳烃基，杂环基；R^3、R^4 = H，烷基

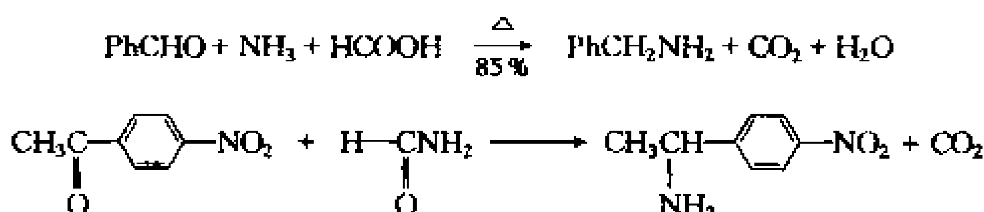
本反应的机理一般认为是经过 Schiff 碱阶段，甲酸或甲酸根(直接加入或来自甲酰胺水解)起还原作用，氢以强还原性的 H^- 形式向亚胺转移[2,3]。





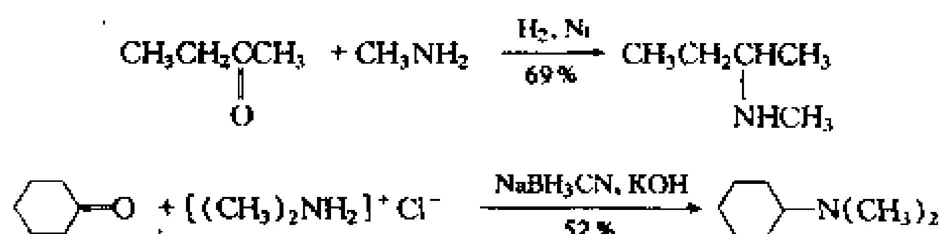


本反应通常不需溶剂，将反应物混合加热即能发生反应。多数脂肪醛和酮、脂环酮、芳香酮及杂环酮，尤其是芳醛及高沸点芳酮，能在反应中转变为相应的胺，产率约 40％－90％。低级脂肪醛和酮产率偏低。



本反应的优点是原料易得，具有一定的选择性，硝基等在反应中不被还原。缺点是：反应条件较苛刻，常要在高压釜中进行反应以达到所需温度；发生羟醛缩合副反应；在制备伯胺时常有仲胺或在制备仲胺时常有叔胺等副产物产生。

在反应中加入 Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Pd 等金属作为催化剂，可使反应温度下降 20～80℃ 并可提高产率。本反应有一些改良方法，例如，用 Raney Ni 催化氢化或以 $NaBH_3CN$ 代替甲酸进行反应：



仅用甲酸做还原剂的还原氨基化称为 Wallach 反应；类似的还有 Eschweiler－Clarke反应。

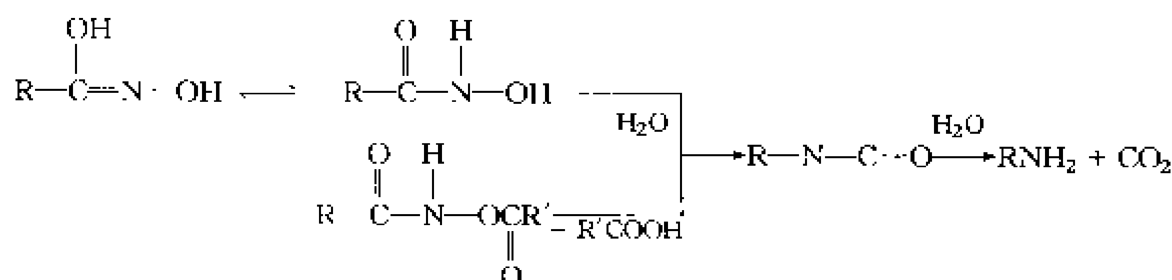
[1] Moore M L. Organic Reactions Vol 5. New York: John Wiley and Sons Inc, 1949. 301～330

[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 798－800

[3] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 650～651

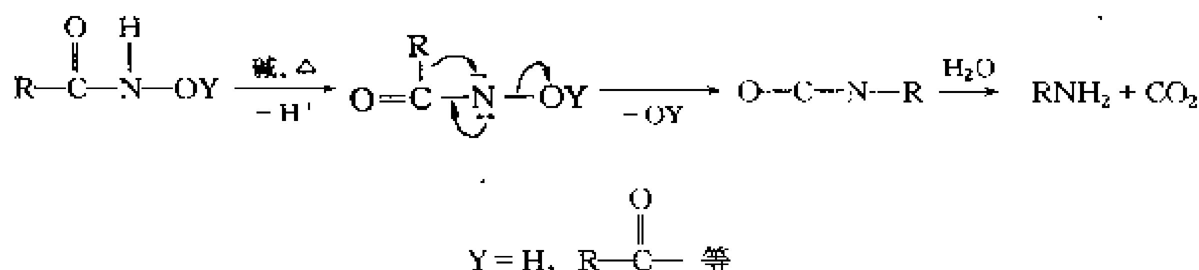
(95) Lossen 重排

异羟肟酸或其 O－酰基衍生物在单独加热或在碱、脱水剂(P_2O_5, Ac_2O, $SOCl_2$ 等)存在下加热发生重排，生成的异氰酸酯再经水解、脱羧转变为伯胺的反应，称为 Lossen 重排[1,2]。



反应速率受制于 R 与 R′的供电性与吸电性：R 为供电基、R′为吸电基时使重排加速；反之，R 为吸电基、R′为供电基时使重排减慢[3]。

反应机理与 Hofmann 重排和 Curtius 重排相似，可能是生成氮烯中间体或协同机理，一般认为是属于后一种机理[4]：



异羟肟酸可由酰氯或酯等羧酸衍生物与羟胺作用得到，所以本反应也是由羧酸合成减少一个碳原子的伯胺的方法。另外，其立体化学特征是迁移基团 R 的构型不变。例如：

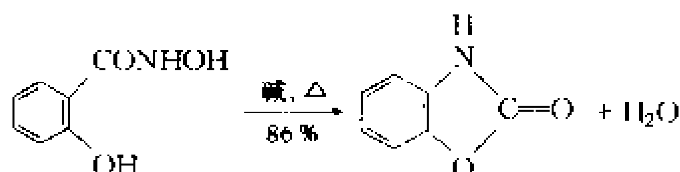
$$\mathrm{CH_3(H)(Ph)C{-}COOH \xrightarrow[-H_2O]{CH_3OH} CH_3(H)(Ph)C{-}COOCH_3 \xrightarrow[-CH_3OH]{NH_2OH} CH_3(H)(Ph)C{-}CONHOH}$$

$$\mathrm{\xrightarrow[-HCl]{PhCOCl} CH_3(H)(Ph)C{-}C(=O){-}NH{-}O{-}C(=O){-}Ph \xrightarrow[-PhCOOH]{NaOH,\ \triangle}}$$

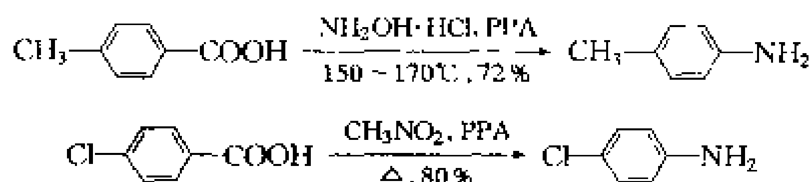
$$\mathrm{CH_3(H)(Ph)C{-}N{=}C{=}O \xrightarrow[-CO_2]{H_2O} CH_3(H)(Ph)C{-}NH_2}$$

若异羟肟酸基邻近有羟基、氨基等易与异氰酸酯加成的基团存在，则会发

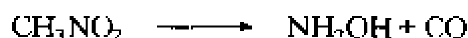
生环化生成杂环化合物。例如：



本重排反应有一些改良方法，如在多磷酸（PPA）存在下，芳香族羧酸与羟胺或硝基甲烷共热，可直接得到芳香族伯胺。因该改良法的中间体是异羟肟酸，故实际上仍是 Lossen 重排。例如：



在此反应条件下，硝基甲烷先形成羟胺：



因异羟肟酸不易获得，故本反应的优点不明显，其实际应用不如 Hofmann 重排、Curtius 重排和 Schmidt 重排普遍。

［1］ Yale H L. Chem Rev, 1943, 33: 209～256

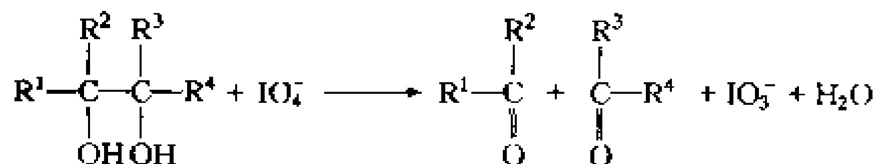
［2］ Bauer L, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1974, 13: 376～384

［3］ 杜汝励. 分子重排反应. 北京：人民教育出版社，1981. 91～92

［4］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 985

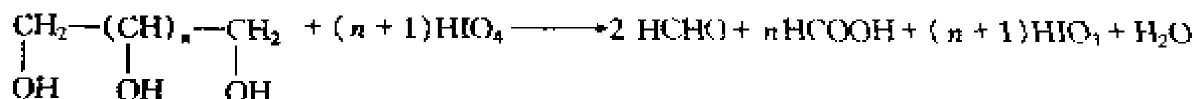
（96）Malaprade 氧化

邻二醇与高碘酸或其盐作用，氧化裂解生成两个羰基化合物（醛或酮）的反应，称为 Malaprade 氧化[1]。

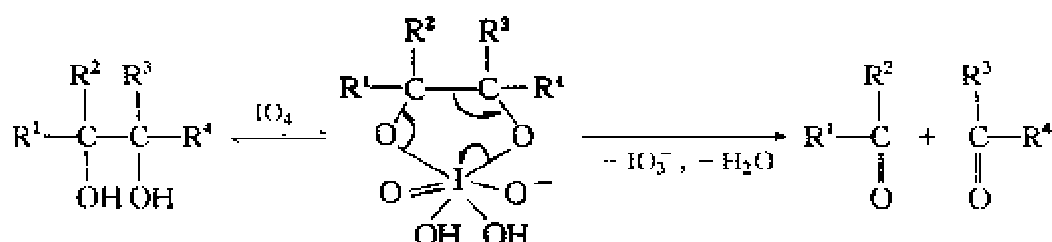


$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$，烃基

当有两个以上的羟基各位于相邻的碳原子上时，除了处于两端的连接羟基的碳原子被氧化成羰基外，处于中间的所有连接羟基的碳原子均被氧化成甲酸。



反应机理可能是先形成一个环状的酯，继而发生氧化裂解[2]：



由于形成环状酯一步是速率控制步骤，凡生成环状酯时基团间立体障碍大或使五元环扭曲严重者，与高碘酸反应的速率就小。例如，左旋或右旋 2,3－丁二醇所形成的五元环状酯的两个甲基处于环的异侧，氧化反应快；内消旋 2,3－丁二醇所形成的环状酯的两个甲基处于环的同侧，氧化反应较慢；顺－1,2－环己二醇形成的环状酯，其扭曲张力小，反应快；而反－1,2－环己二醇所形成的环状酯扭曲张力大，反应慢。

本反应常以水做溶剂，有时也以甲醇、二噁烷、冰醋酸或它们与水的混合物为溶剂。在 pH 1～6 时环状酯迅速裂解，反应完全。

本反应在合成上的应用不如在分析方面重要。根据在反应中高碘酸将邻二醇氧化为羰基化合物的同时自身还原为碘酸的特性，采用碘量法测定氧化前后高碘酸和碘酸的量，即可求得邻二醇的含量[3]。此外，在测定糖的结构方面，该法曾起了重要的作用。

1－氨基－2－羟基化合物、α－羟基醛(酮)、α－二醛(酮)、α－羟基酸和α－羰基酸等类化合物也被高碘酸所氧化。高碘酸对于需要温和反应条件的水溶性有机物的氧化是很好的氧化剂。

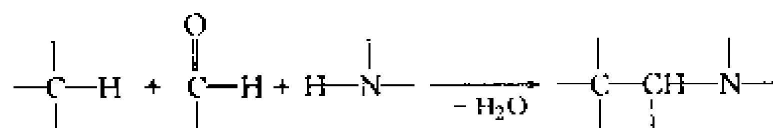
[1] Jackson E L. Organic Reactions Vol 2 . New York: John Wiley and Sons Inc, 1944. 341～375

[2] House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京:北京大学出版社, 1985. 278～281

[3] 金世美主编. 有机分析教程. 北京:高等教育出版社, 1992. 250～251

(97) Mannich 反应

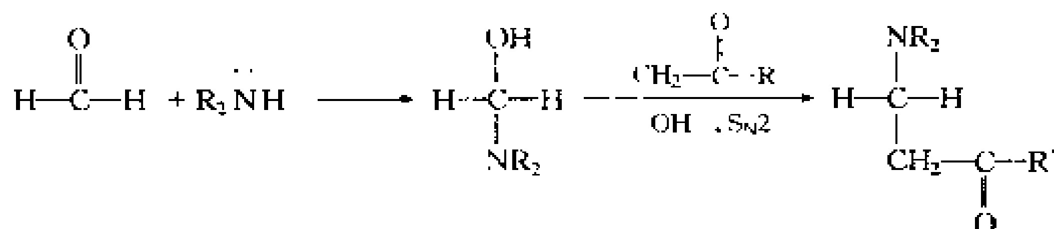
氨、伯胺或仲胺的盐酸盐与醛及具有活泼氢的化合物发生缩合，活泼氢原子被氨甲基或取代氨甲基所置换的反应，称为 Mannich 反应[1～4]。



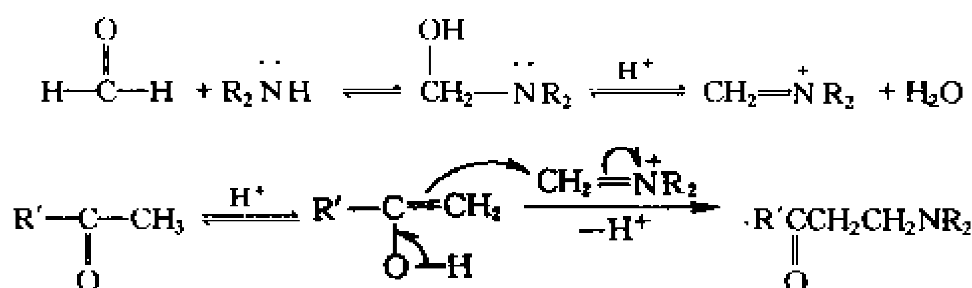
对 Mannich 反应的机理问题多年来一直有争议，焦点是活泼氢化合物或

胺类哪个先与醛分子反应？近年来根据反应动力学的研究结果，提出了如下机理[5,6]。

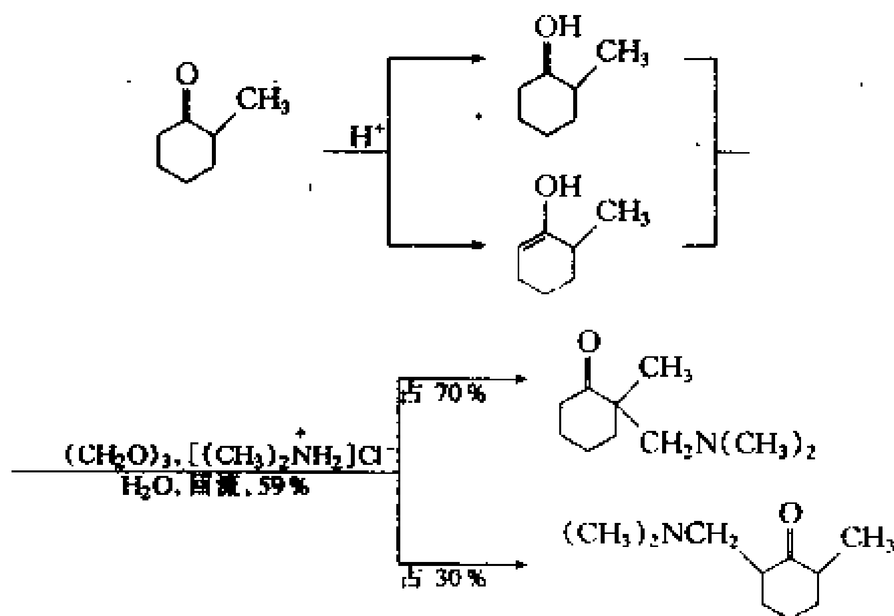
(1)碱催化下的反应机理：



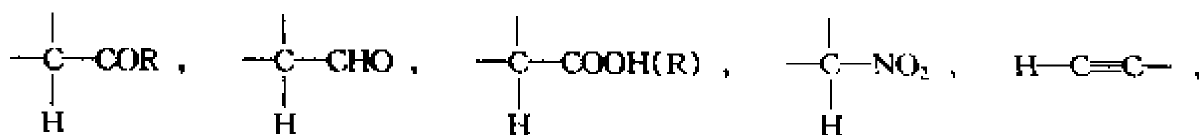
(2)酸催化下的反应机理：

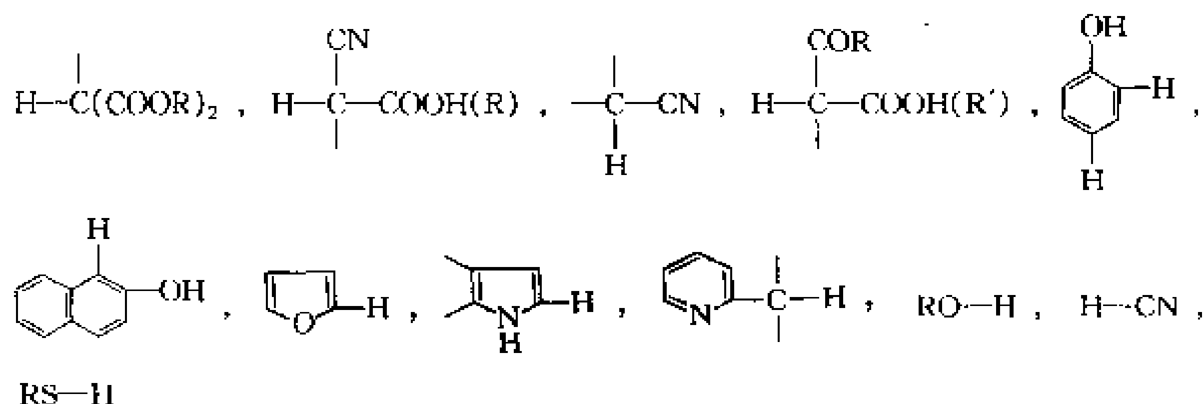


不对称酮总是主要在其较多取代的 α－碳原子上发生反应，因该位置所对应的烯醇较为稳定。例如：

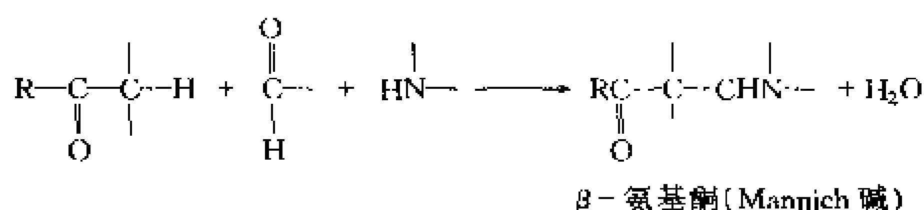


能发生反应的含活泼氢化合物有以下多种类型：





在上述各类含活泼氢的化合物中，最常见者为酮类，其反应产物是被称为 Mannich 碱的 β－氨基酮：

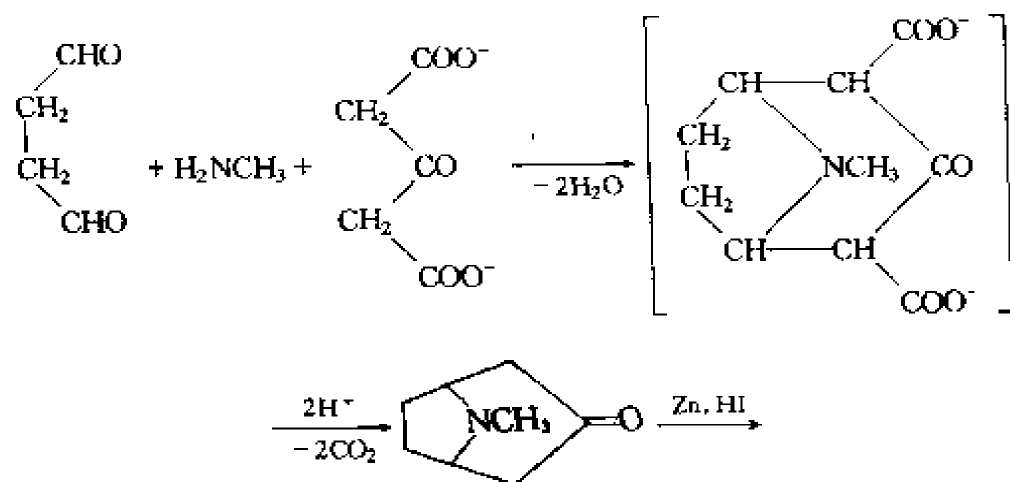


叔胺和芳胺不起反应；脂肪族伯胺和氨的氮原子上连有一个以上的氢原子，反应较复杂；使用最方便的是仲胺，如二甲胺、二(羟乙基)胺、哌啶和吗啉等。

使用最多的醛是甲醛，可以是其水溶液，亦可用三聚甲醛或多聚甲醛。

反应一般是在水、乙醇等溶剂中，在弱碱性或弱酸性条件下，于室温上下进行。

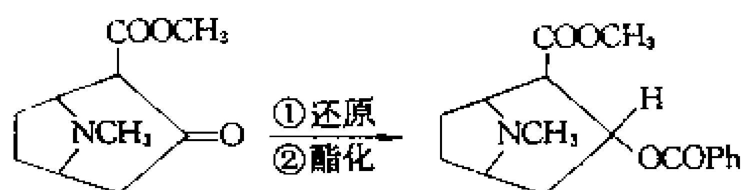
反应产物 Mannich 碱易发生消除、取代以及其它反应，所以本反应在有机合成中，尤其在天然产物的合成方面有广泛的应用。例如，合成阿托品和柯卡因时第一步就用了 Mannich 反应：



$$CH_3-N(\text{tropine})-OH \xrightarrow[H^+]{PhCH(CH_2OH)COOH} CH_3-N(\text{tropane})-OCOCH(Ph)CH_2OH$$

阿托品

$$\begin{matrix} CHO \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CHO \end{matrix} + H_2NCH_3 + \begin{matrix} COOCH_3 \\ CH_2 \\ CO \\ CH_2 \\ COO \end{matrix} \xrightarrow[-2H_2O,\ -CO_2]{H^+}$$



柯卡因

[1] Blicke F F. Organic Reactions Vol 1. New York: John Wiley and Sons Inc, 1942. 303~341

[2] Tramontini M. Synthesis, 1973: 703~705

[3] Reichert B. Die Mannich Reaktion. Berlin: Springer-Verlag, 1959

[4] 徐秀娟等. 有机化学, 1985 ;284

[5] House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京:北京大学出版社, 1985. 519~523

[6] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 275~282

(98) Meerwein 芳基化

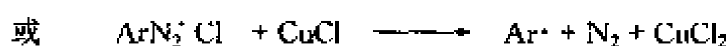
在氯化铜的催化下,重氮盐使连有吸电基的活泼烯键化合物发生芳基化的反应,称为 Meerwein 芳基化[1~3]。

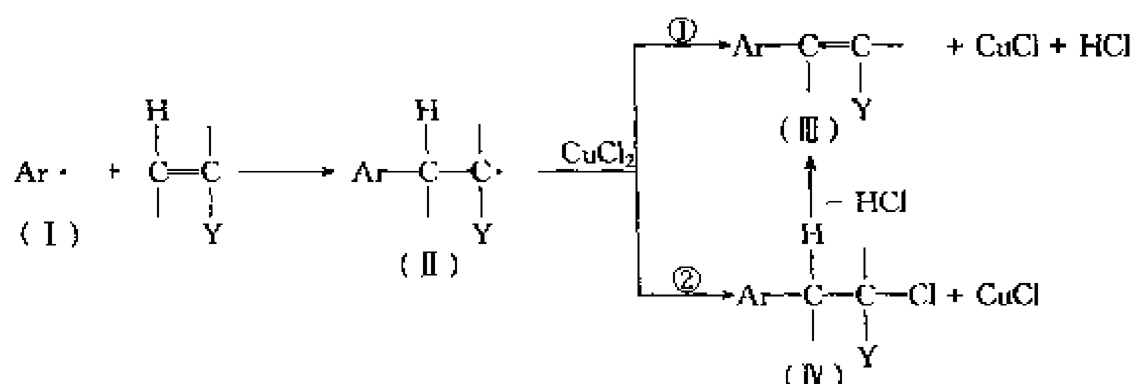
$$ArN_2^+Cl^- + H-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-Y \xrightarrow{CuCl_2} Ar-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-Y + N_2 + HCl$$

Y 为卤素、醛基、酮基、羧基、烷氧羰基、氰基、芳基或烯基等能使自由基稳定化的基团。

一般认为本反应是自由基机理[4~6]:

$$ArN_2^+Cl^- + CuCl_2 \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + CuCl + Cl_2$$



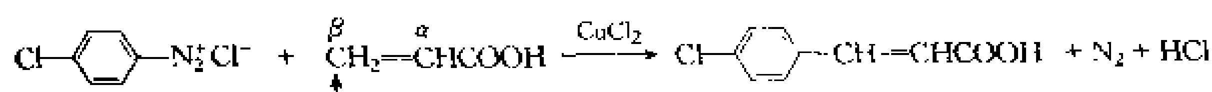


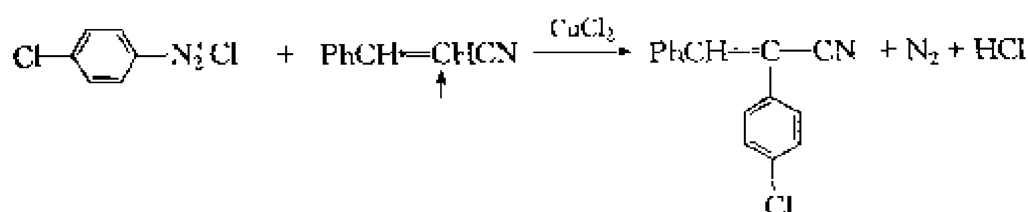
自由基中间体(Ⅱ)经两种途径与氯化铜反应:①是脱去氢原子,生成(Ⅲ)、氯化亚铜和氯化氢;②是夺取氯化铜分子中的氯原子,生成(Ⅳ)和氯化亚铜。但在反应条件下,(Ⅳ)易消除氯化氢而转变为(Ⅲ)。

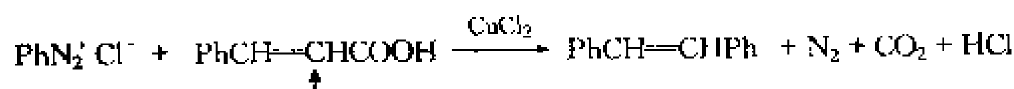
丙酮、水或吡啶等极性物质常作为反应的溶剂。酸性介质有利于反应。若无催化剂氯化铜或氯化亚铜存在,虽能发生反应,但产率更低。

乙烯、乙炔等未被活化的不饱和烃,虽亦可进行反应,但产率太低。当烯键连接吸电基而重氮盐的芳环上连有供电基时,产率通常较高。

反应时发生取代的部位与烯烃衍生物分子中取代基的性质、数量和连接位置有关。当烯键仅连接一个 Y 基团时,新引入的芳香基连接在 Y 基团的 β 位,发生 β－芳基化;当烯键两端各连有一个 Y 时,芳香基往往连接在吸电基的 α 位,发生 α－芳基化;当烯键两端各连有一个 Y 且其一为羧基时,发生 α－芳基化同时脱羧。例如:







虽然大多数反应的产率并不高,但本反应所用的原料来源丰富,操作简便,所以仍具有一定的合成价值。

[1] Rondestvedt C S. Organic Reactions Vol 11. New York: John Wiley and Sons

Inc, 1960. 189～260

[2] 同[1], Vol 24. 1976. 225～259

[3] Meerwein H, et al. J Prakt Chem, 1939, 152: 237

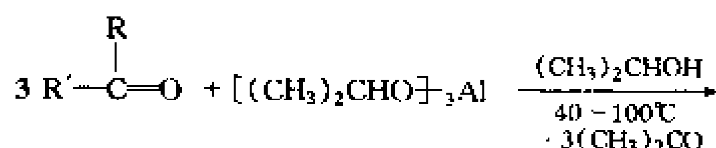
[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 642

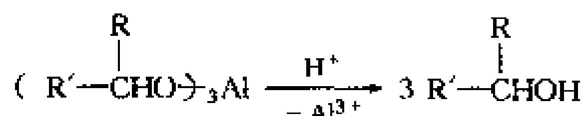
[5] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988. 142

[6] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed London: Chapman and Hall, 1978. 440～441

(99) Meerwein－Ponndorf－Verley 还原

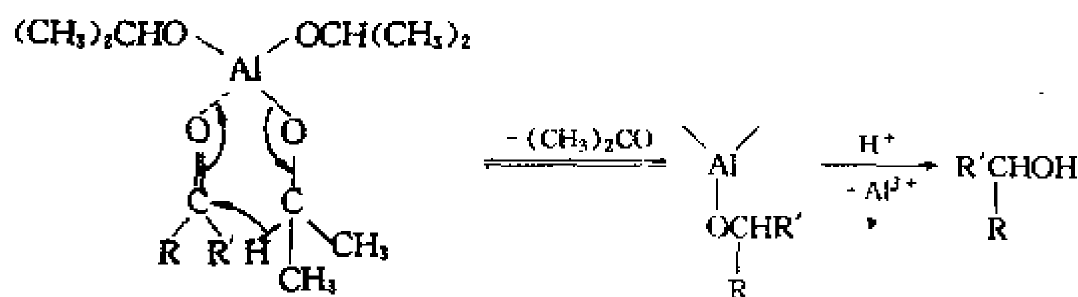
醛、酮在异丙醇中被异丙醇铝还原，生成相应的伯醇或仲醇的反应，称为 Meerwein－Ponndorf－Verley 还原[1～3]。





R＝烃基；R′＝H，烃基

反应机理涉及六元环状过渡态的生成。异丙醇铝是一种氢负离子转移还原剂，羰基化合物与异丙醇铝分子的铝原子配位，随即发生分子内氢负离子转移，醛、酮被还原为相应的醇铝，后者水解即成醇[4,5]。



由于反应可逆，故将生成的丙酮（在反应系统中沸点最低）不断蒸出以使反应趋于完全。

本反应适用于脂肪和芳香醛、酮的还原。一般醛比酮还原更快。反应常在苯或甲苯等溶剂中进行，醛被还原为伯醇，酮被还原为仲醇。除常用的异丙醇铝－异丙醇外，还可用其它仲醇铝和相应的仲醇或乙醇铝和乙醇做还原剂。

本反应有许多优点：①醇铝易溶于醇类或烃类溶剂中且仅呈弱碱性，不像某些强碱性的烷氧基金属化合物那样强烈地引起羰基化合物发生缩合反应或其它副反应；②反应快，产率高；③不影响分子中的碳碳双键、硝基、酯基、酰胺基或卤原子等而具有高度选择性。例如，2－丁烯醛被定量地还原为2－丁烯醇；邻或对硝基苯甲醛以92%的产率转化为相应的硝基苯甲醇；三溴乙醛被还原为三溴乙醇，产率69%。

与其它合成醇的反应相比，用本反应将取代环己酮还原时，生成羟基为直立键的醇比例较大。

Oppenauer 氧化是本反应的逆反应（见 Oppenauer 氧化词条）。

[1] Meerwein H, et al. Liebigs Ann Chem, 1925, 444: 221

[2] Ponndorf W. Angew Chem, 1926, 39: 138

[3] Verley A. Bull Soc Chim, France, 1925, 37: 537, 871

[4] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海：上海科学技术出版社，1983. 131～134

[5] Carruthers W. Some Modern Methods of Organic Synthesis. Cambridge University Press, 1971. 352～353

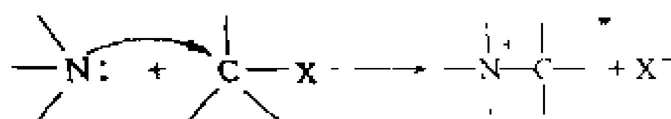
(100) Menschutkin 反应

叔胺与卤代烃作用生成季铵盐的反应，称为 Menschutkin 反应[1]。



$$R^1R^2R^3N + RX \longrightarrow [RR^1R^2R^3N]^+X^- \qquad R, R^1, R^2, R^3 = \text{烃基}; X = Cl, Br, I$$

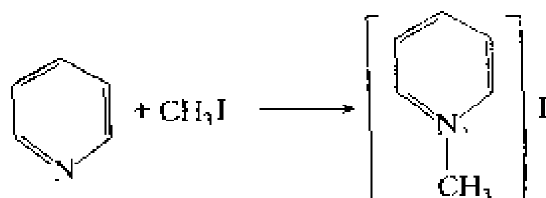
季铵盐的生成是按 S_N2 机理进行的[2]：



反应常在丙酮和乙酸乙酯等溶剂中进行。溶剂的极性对反应速率有较大的影响，介电常数大的溶剂有利于反应。叔胺分子的立体障碍愈小，氮原子上的电子密度愈高，反应愈容易进行。多种叔胺如三烷基叔胺、芳基烷基叔胺或杂环叔胺等均能发生此反应。例如：



$$(n-C_4H_9)_3N + n-C_4H_9Br \xrightarrow[\text{回流}, 70\%]{CH_3COCH_3} [(n-C_4H_9)_4N]^+Br^-$$

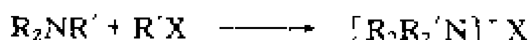


三芳基叔胺不起反应。

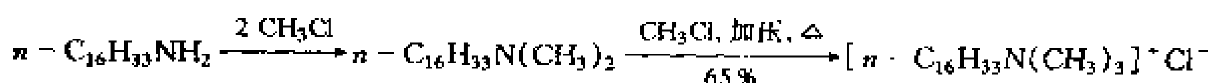
参加反应的卤代烃包括氯代烃、溴代烃和碘代烃。当 R 相同时，反应速率依如下次序递降：RI＞RBr＞RCl；当 X 相同时，烯丙位和苄基位卤化物反应最快，卤代烷次之，而芳香族卤化物中除少数如 2，4－二硝基卤苯外，一般都不起反应。在卤代烷中，伯卤代烷反应最顺利，仲卤代烷发生 E2 消除已相当显著，叔卤代烷则全部消除而不发生本反应。

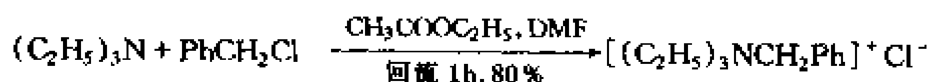
本反应因可能发生烷基交换的副反应而受影响。





本反应在合成阳离子表面活性剂、杀菌剂和相转移催化剂等方面有很多应用[3]。例如：





本反应是 Hofmann 彻底甲基化反应的组成部分。

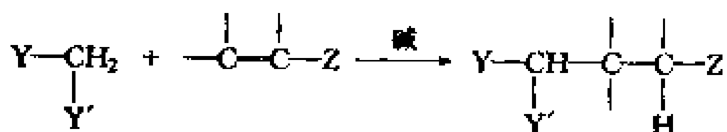
［1］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 364－365

［2］ Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 324～325

［3］ 任友达主编. 基础有机化学. 北京：高等教育出版社，1991. 218～220

（101）Michael 加成

碳负离子对吸电碳碳双键的加成反应，称为 Michael 加成[1]。碳负离子既可以由连接吸电基的活泼亚甲基化合物或甲基化合物与碱作用产生，也可以是 CN^- 等负离子。最典型的 Michael 加成是碱催化下的活泼亚甲基化合物对 α,β－不饱和化合物的 1，4－加成[2,3]。但由于 1，4－加成得到的是容易进行重排的烯醇或其类似物，故总结果是生成了 1，2－加成的产物。





本反应是形成碳碳单键的一般方法之一，其反应机理与羟醛缩合类似。

例如，在乙醇钠催化下，丙二酸酯与 α,β－不饱和酮的 Michael 加成机理可以表示如下[4]：

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5O^- \rightleftharpoons {}^-CH(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH$$

$$-\underset{|}{C}=CH-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=O + {}^-CH(COOC_2H_5)_2 \rightleftharpoons (C_2H_5OOC)_2CH-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-O^-$$

$$(C_2H_5OOC)_2CH\overset{|}{\underset{|}{C}}CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-O^- + C_2H_5OH \rightleftharpoons$$

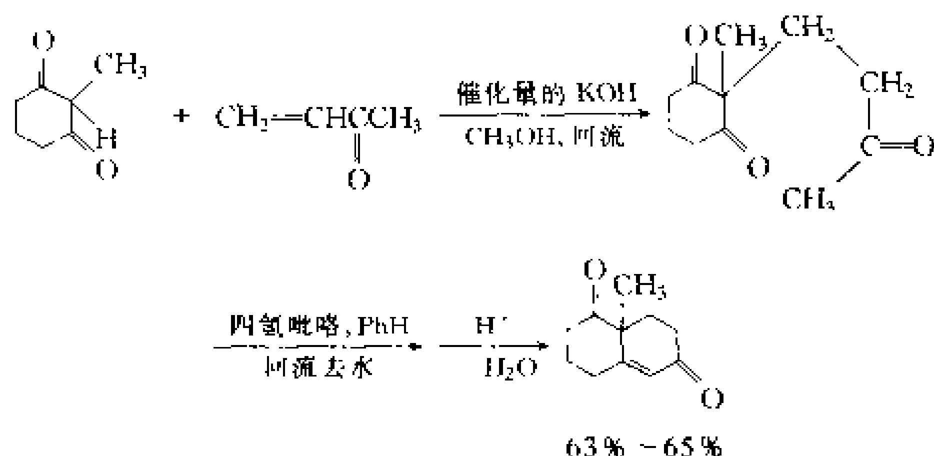
$$(C_2H_5OOC)_2CH\overset{|}{\underset{|}{C}}CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-OH + C_2H_5O^-$$

$$(C_2H_5OOC)_2CH\overset{|}{\underset{|}{C}}CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow{\text{异构化}} (C_2H_5OOC)_2CH\overset{|}{\underset{|}{C}}CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=O$$

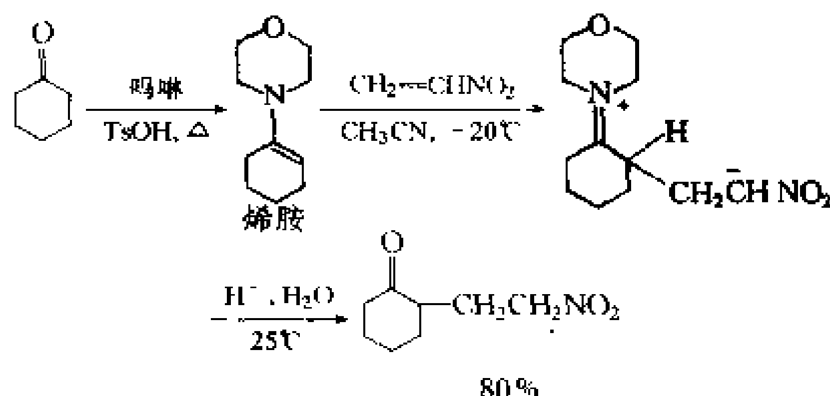
最常用的活泼亚甲基化合物是受两个吸电基活化的丙二酸酯、氰乙酸酯、乙酰乙酸酯和1,3－二酮类。受一个吸电基活化的硝基烷或一元酮类也发生本反应。参加反应的 α,β－不饱和化合物有 α,β－烯酮、酯、腈和醛等。含炔键的底物也易发生反应。碱性催化剂有 RNH_2，R_2NH（包括四氢吡咯和哌啶等），$[R_4N]^+OH^-$，C_2H_5ONa，t－BuOK，KNH_2，KOH 和 KF 等，特殊情况下，也使用如 $TiCl_4$ 或 $ZnCl_2$ 等非碱催化剂。使用最多的是催化量（0.1～0.3mol）的乙醇钠，并且一般在乙醇等质子溶剂中于室温或室温以下进行反应。例如：

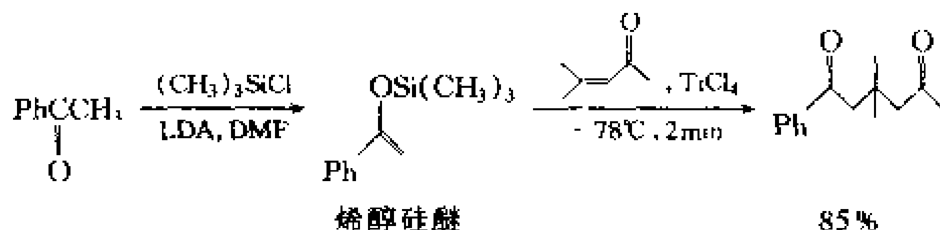
$$CH_3\underset{\|}{\underset{O}{C}}CH=CH_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[C_2H_5OH,\ 10\sim25℃,\ 71\%]{\text{催化量的 } C_2H_5ONa} CH_3\underset{\|}{\underset{O}{C}}CH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$$

若使用等物质的量的催化剂、升高反应温度或延长反应时间，则促使发生 Michael 加成的逆反应（称为逆 Michael 反应）或使一次 Michael 加成产物进而发生再次 Michael 加成、Claisen 缩合或羟醛缩合等反应。这些反应常加以利用。例如，Michael 加成产物再经分子内羟醛缩合，合成环状化合物：



由于一元酮的 α－氢原子还不够活泼，往往反应较难发生。为此，常使之转变为烯胺或烯醇硅醚[5]等更活泼的形式以利于发生 Michael 加成。





许多 α，β－不饱和酮是不稳定的液体，放置时易发生聚合，实用中常以其前体 β－卤代酮和 Mannich 碱或其季铵盐代替，在反应中这些前体发生消除而释放出 α，β－不饱和酮，随即参加反应。

[1] Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley and Sons Inc, 1980. 388

[2] Bergmann E D, et al. Organic Reactions Vol 10. New York: John Wiley and Sons Inc, 1959. 179～560

[3] House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京:北京大学出版社, 1985. 466～490

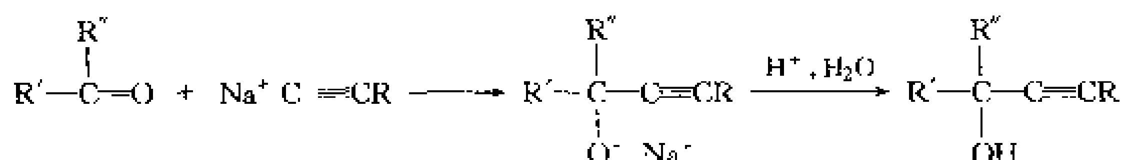
[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons

Inc, 1985. 711～712, 834, 838

[5] Narasaka K, et al. Chem Lett, 1974: 1223

(102) Nef 反应

炔钠与醛、酮加成生成炔醇的反应,称为 Nef 反应[1]。反应中炔基负离子进攻羰基带部分正电荷的碳原子,形成炔醇负离子,酸化后即成炔醇。

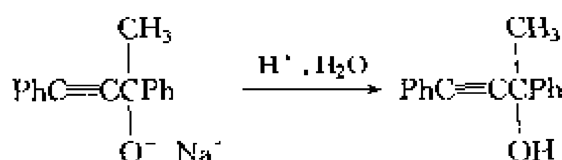


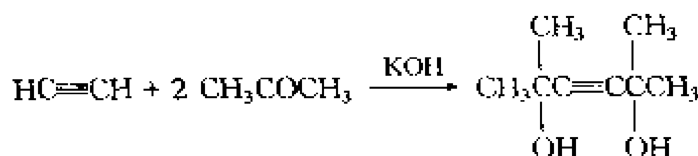
R, R′, R″ - H, 烃基

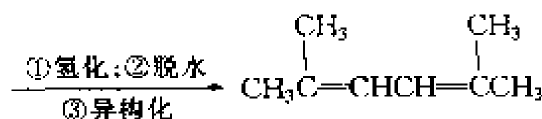
Favorsky 将酮与含炔氢的炔烃在粉状无水氢氧化钠(钾)存在下起加成作用,得到了相同的产物(Favorsky 炔醇合成法)。以后,Weizmann 改进了 Favorsky 的方法,以二乙醇缩乙醛为溶剂并在低温(-15～-10℃)下使乙炔和丙酮发生加成,产率提高。

本反应在实验室制备和工业生产上均有应用[2-4],例如:

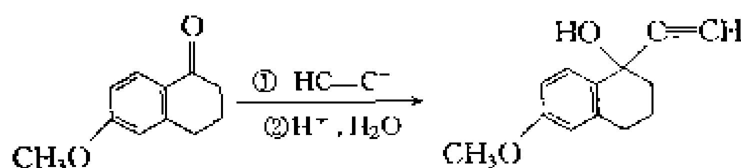






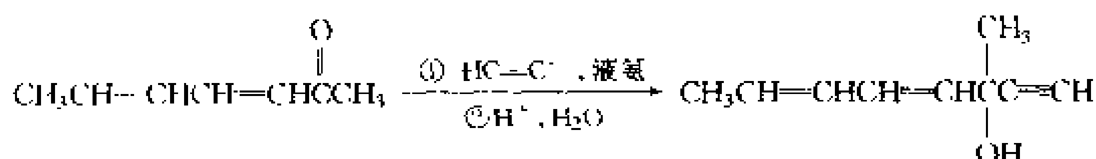


合成菊酸的中间体



合成雌酮的中间体

乙炔的钠、钾、锂、钙盐在液氨中与共轭烯酮反应,主要生成 1,2 - 加成产物。例如:



合成维生素 A_1 的中间体

本反应要求在无水条件下进行，微量水将使产率剧降。

本反应与 Reppe 乙炔化极为相似。

脂肪族的伯或仲硝基化合物水解为醛或酮的反应也称为 Nef 反应[5,6]。

[1] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海：上海科学技术出版社，1984. 252－255

[2] Johnson W S, et al. Proc Chem Soc, 1958; 114

[3] Oroshnik W, et al. J Am Chem Soc, 1949, 71: 2062

[4] Hurd C D, et al. J Am Chem Soc, 1947, 69: 239

[5] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 786－787

[6] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988. 154

(103) Oppenauer 氧化

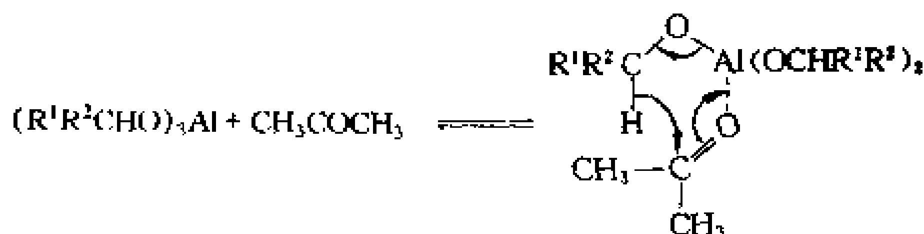
仲醇(Ⅰ)在醇铝和作为氢受体的过量酮(Ⅱ)的存在下，被氧化为相应的酮(Ⅲ)的反应，称为 Oppenauer 氧化[1]。



本反应是 Meerwein－Ponndorf－Verley 还原的逆反应。可逆反应的平衡点决定于羰基的氧化电位。氧化电位愈高，氧化能力愈强，其相应的羟基化合物愈难被氧化[2]。

反应机理[3,4]与其逆反应相似。例如：



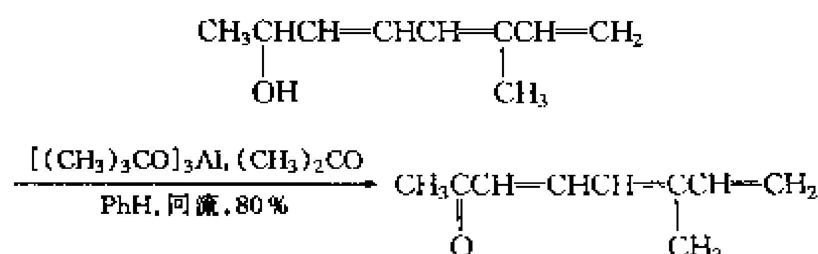




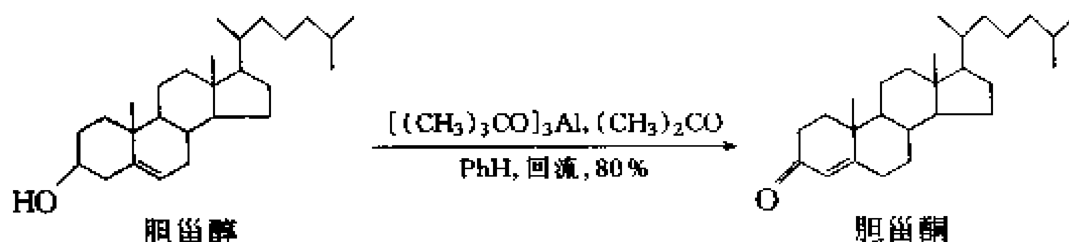
最常使用的醇铝是叔丁醇铝，也可用苯酚铝、异丙醇铝等。使用叔醇铝的优点是未被交换的叔碳烷氧基不会被氧化，避免了发生与此有关的副反应。一般以价廉的丙酮为氢受体，其大过量使用有利于平衡右移可提高产率。有时也以丁酮、环已酮或二苯甲酮等为氢受体。为了提高反应温度，可用苯或甲苯做共溶剂。

有立体阻碍的醇羟基较难被氧化。刚性结构的环己醇衍生物，其平伏键羟基比直立键的羟基易被氧化。反应系统的碱性会引起醛与酮间发生羟醛缩合，所以用本反应由脂肪族伯醇制备醛时一般产率偏低[5]，但制备芳醛则产率很高。例如，苄醇氧化为苯甲醛的产率高达95%。

本反应在有机合成中，特别是在甾族、生物碱和萜类化合物的合成中有广泛的应用。优点是反应条件温和、选择性高，以及在反应中可保留底物分子的碳碳双键。例如：



然而，非共轭不饱和醇分子在氧化时其碳碳双键常位移至与羰基共轭的位置。例如：



[1] Djerassi C, et al. Organic Reactions Vol 6. New York: John Wiley and Sons Inc, 1951. 207～272

[2] 李良助. 有机合成中的氧化还原反应. 北京:高等教育出版社,1989. 274～275

[3] 邢其毅等. 基础有机化学 上册. 北京:人民教育出版社,1980. 313

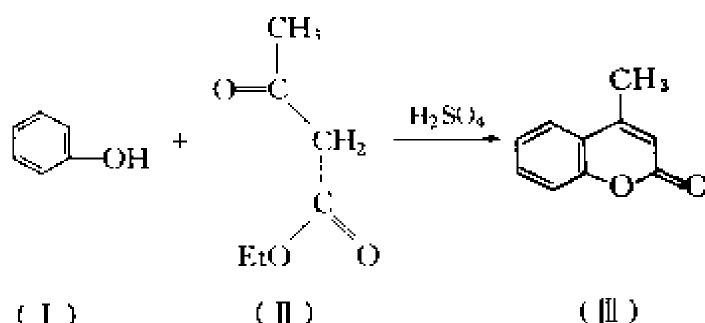
[4] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 591～592

[5] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing

Corp, 1961, 399～400

(104) Pechmann 合成

在缩合剂存在下，酚(Ⅰ)与 β－酮酸酯或二元羧酸(Ⅱ)缩合，生成香豆素或其取代物(Ⅲ)的反应，称为 Pechmann 合成[1,2]。例如：

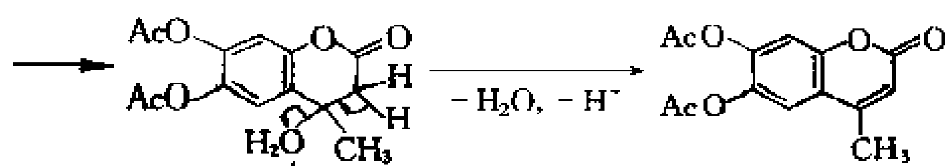


不同类型的(Ⅱ)组分，因其结构差异大，可能有不同的反应机理[3,4]。例如：

① $HOOCCH_2CH(OH)COOH \xrightarrow[CO,\ -H_2O]{H_2SO_4} HOOCCH_2CH{=}O \xrightarrow{H^+} HOOCCH_2CH{=}\overset{+}{O}H$

—— $\xrightarrow{-H^+}$ —— $\xrightarrow{-2H_2O}$ ——

② —— $\xrightarrow{H^+}$ —— $\xrightarrow{-EtOH}$ —— ——



酚类的反应活性依取代基种类和位置不同而异。卤素对反应不利；NO_2，SO_3H，COOH，COR，CHO，COOR或CN等吸电基使反应难于进行乃至不能发生，尤以在酚羟基间位时钝化最甚；OH，OCH_3，NH_2，$NHCH_3$，$N(CH_3)_2$等供电基使酚更容易发生反应，在酚羟基间位时活化最显著。例如，二元酚或三元酚的活性大于一元酚。

β－酮酸酯的反应活性也受取代基的影响。凡加强烯醇化并使烯醇式结构稳定者，反应活性就高；反之则降低活性。羟基丁二酸、顺和反丁烯二酸等均能发生反应，但活性稍差，产率偏低。β－氨基丙烯酸酯可代替β－酮酸酯且产率更高，特别适用于合成对酸不稳定的化合物（Kappe－Ziegler改良法）。

常用的缩合剂有浓硫酸、五氧化二磷、三氯氧磷、无水氯化铝以及更有效的多磷酸。

本反应的产物是一类重要香料。

［1］ Sethna S M, et al. Organic Reactions Vol 7. New Yerk: John Wiley and Sons Inc, 1953. 1～58

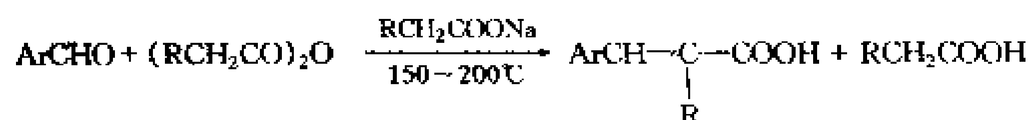
［2］ Sethna S M, et al. Chem Rev, 1945, 36: 1～62

［3］ Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 688

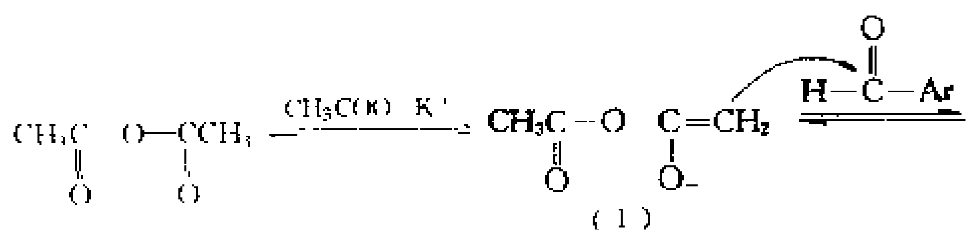
［4］ Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley and Sons Inc, 1980. 388

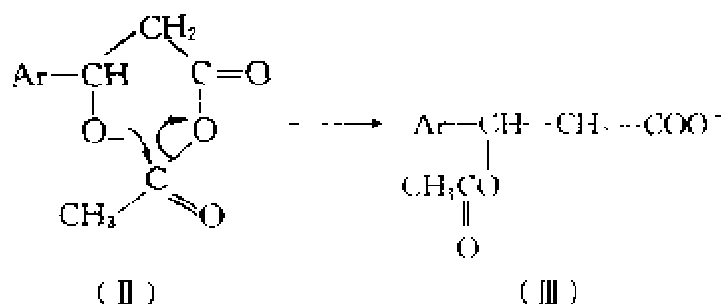
（105）Perkin 反应

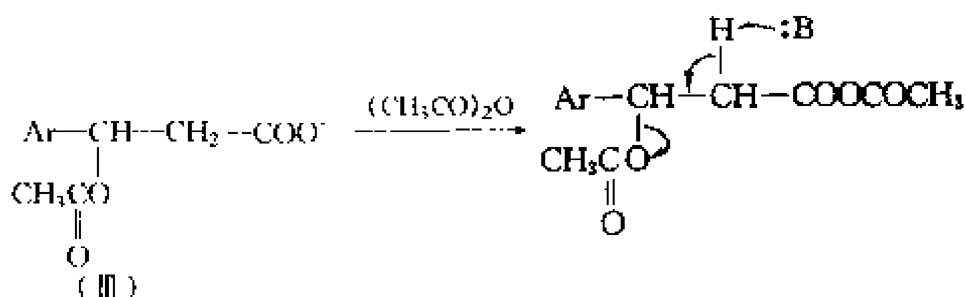
芳香醛和酸酐在相应羧酸的钠或钾盐存在下发生缩合，生成α，β－不饱和酸的反应，称为Perkin反应[1-3]。

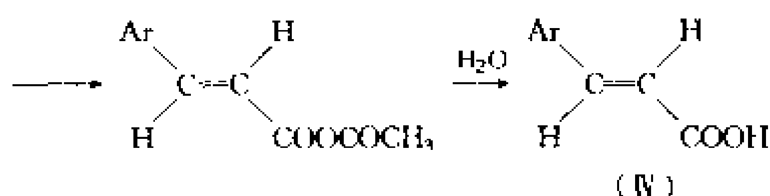


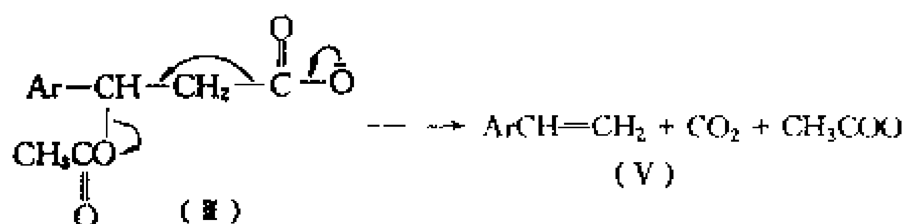
一般认为本反应的机理是[4]：羧酸负离子夺取酸酐的α－氢原子形成烯醇负离子（Ⅰ），随后与醛生成醇盐（Ⅱ），后者发生分子内酰化作用，得到β－酰氧基衍生物（Ⅲ）。（Ⅲ）被乙酐酰化，酰化产物在碱（CH_3COO^-）作用下脱去一分子乙酸成为不饱和酸的混合酐，随后水解为目标产物（Ⅳ）。但（Ⅲ）也可以脱羧成为副产物烯（Ⅴ）。





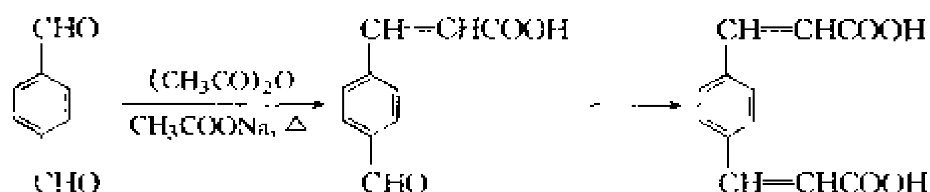




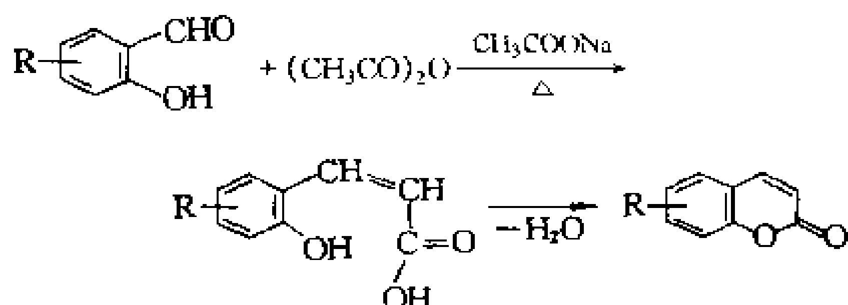


Perkin反应中发生脱羧生成烯烃的反应通常是次要的，但当温度升高或者羧基的邻近有活化的取代基时，脱羧可成为主反应。

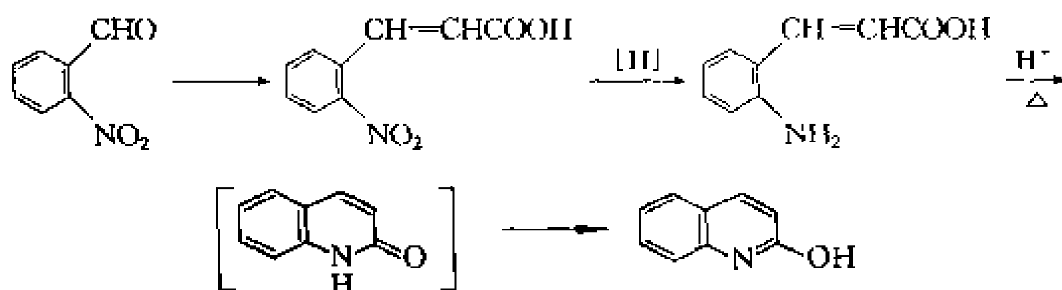
本反应使用的羰基化合物通常局限于芳香醛和某些杂环醛；脂肪醛不易起反应；只有少数的酮被研究过。芳香族二醛在缩合时，可控制原料配比和反应温度，使反应停留在中间阶段或趋于完全。例如：



芳环上连有吸电基能提高反应速率和产率，其影响按以下顺序递降：邻位＞间位＞对位；连有供电基时，效果相反。邻位若有羟基，则先形成邻羟基肉桂酸，然后失水环化，成为香豆素类化合物。



类似的氮杂环不能用本法由邻氨基苯甲醛直接合成，需由邻硝基芳香醛开始。例如：

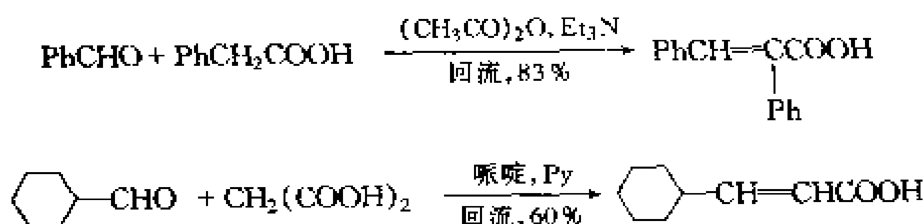


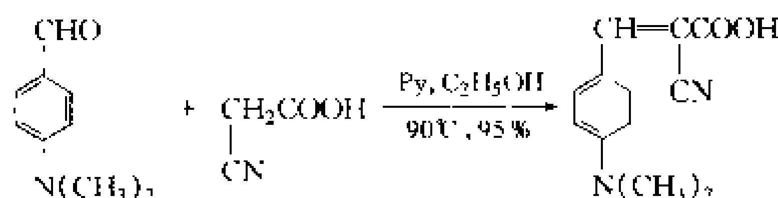
脂肪族羧酸盐和酸酐如有一个以上的 α－氢原子，可与芳香醛发生正常的 Perkin 反应，生成 α，β－不饱和酸；若羧酸盐和酸酐只含一个 α－氢原子，由于不可能发生消除，β－羟基酸是反应的主产物。对于某些难得的酸酐，可用乙酐代替，因在高温下交换反应能迅速达成以下平衡：



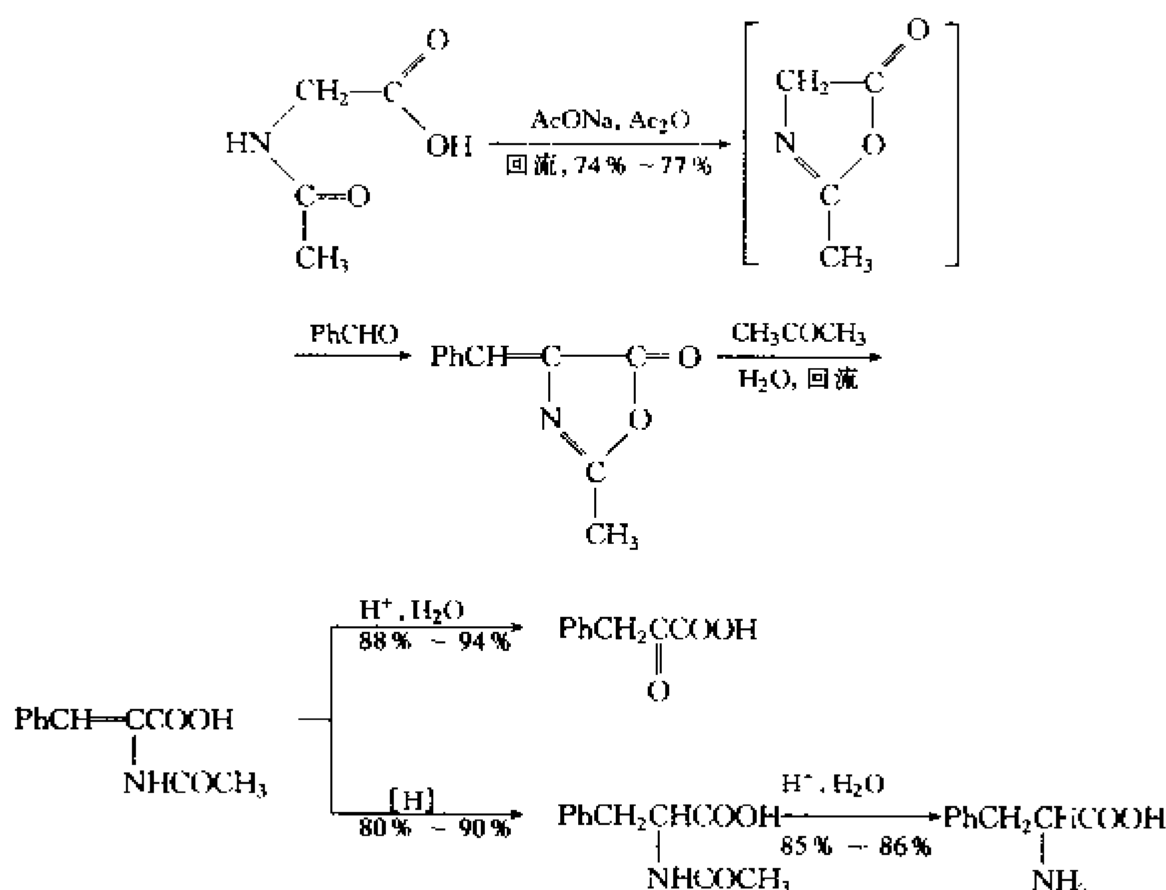
$$2\,RCH_2COONa + (CH_3CO)_2O \overset{\triangle}{\rightleftharpoons} (RCH_2CO)_2O + 2\,CH_3COONa$$

Perkin 反应需较长的反应时间（一般是数小时）和较高的反应温度，产率有时也不理想。但由于原料易得，故生产上仍经常采用。迄今，Perkin 反应有不少演变。例如，当以 α－氢原子比酸酐活泼的苯乙酸、丙二酸或氰基乙酸等为羧酸组分时，不仅使反应易于进行，且扩大了参加反应的羰基化合物的品种。例如：





Perkin反应的另一重要演变是Erlenmeyer吖内酯合成。在该合成中，甘氨酸的N－酰基衍生物在反应条件下先环化为吖内酯，然后与芳香醛缩合及开环，开环产物经水解或还原后再水解，分别生成α－酮酸和α－氨基酸。



［1］ Johnson J R. Organic Reactions Vol 1. New York: John Wiley and Sons Inc, 1942. 210～265

［2］ Leake P H. Chem Rev, 1956, 56: 27～48

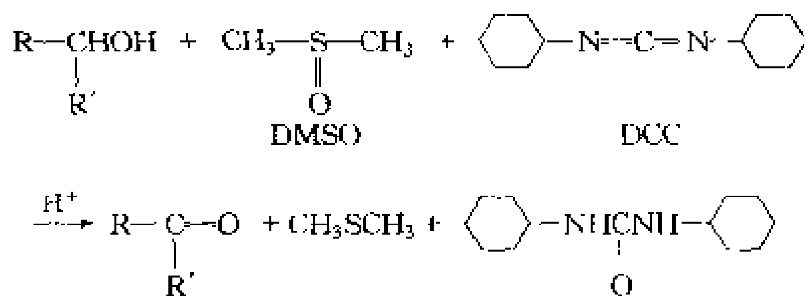
［3］ 王葆仁. 有机合成反应 下册. 北京：科学出版社，1985. 913～928

［4］ House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京：北京大学出版社，1985.523～525

［106］Pfitzner－Moffatt 氧化

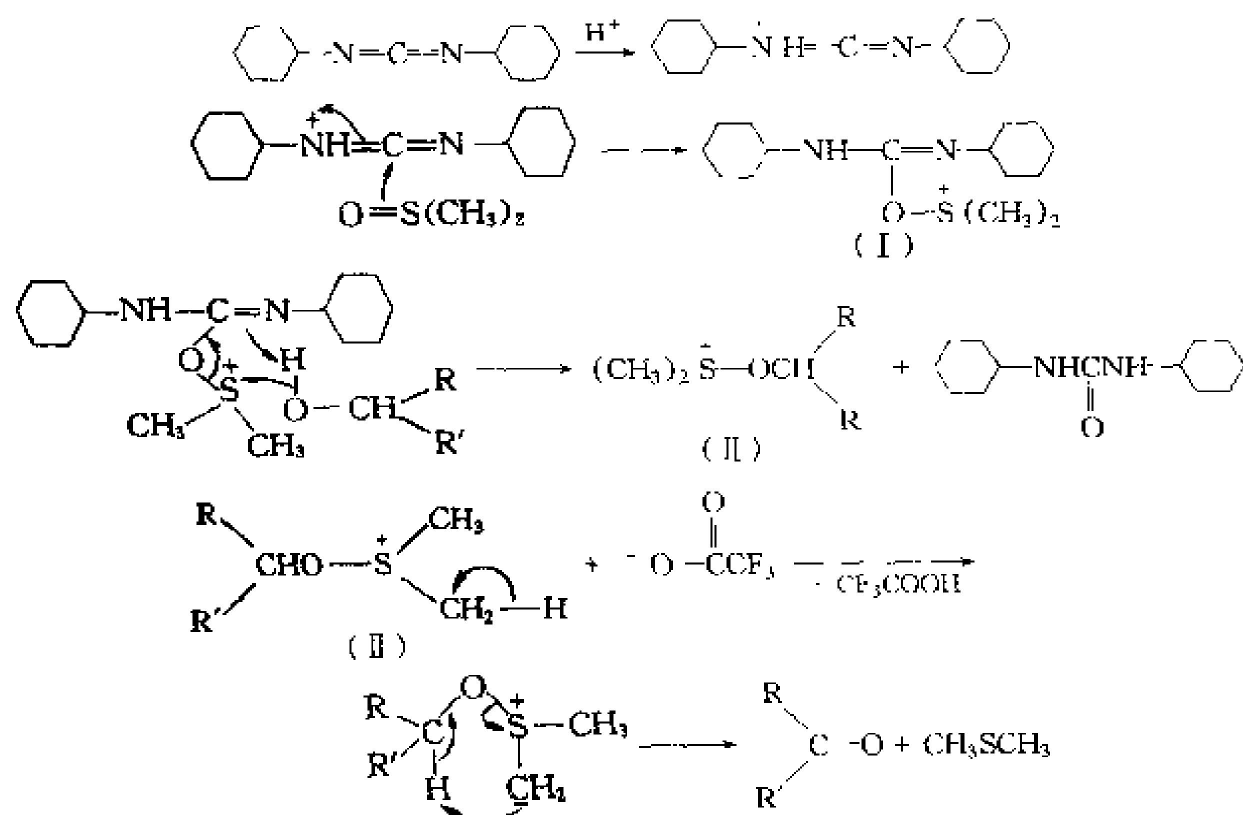
伯、仲醇用二甲亚砜（DMSO）、二环己基碳二亚胺（DCC）和酸处理，被氧化为醛、酮的反应，称为 Pfitzner－Moffatt 氧化[1,2]。DCC－DMSO组合称为

Pfitzner - Moffatt 试剂。



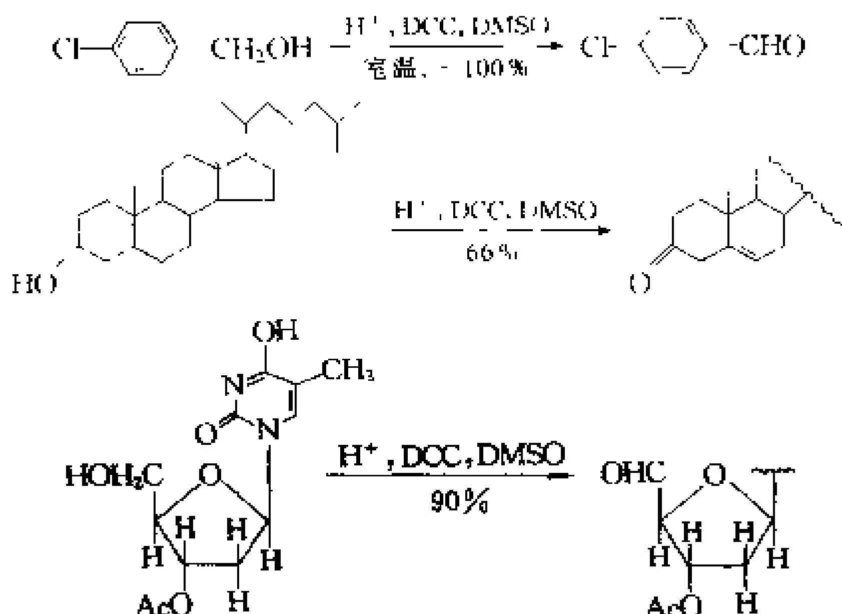
R = 烃基，R′ = H 或烃基。酸作为质子源，可以是无水 H_3PO_4 或吡啶与各种酸的组合，如 $Py \cdot CF_3COOH$, $Py \cdot HCl$ 或 $Py \cdot H_3PO_4$。

一般认为本反应机理[3]首先是 DMSO 与 DCC 加成，生成中间产物（Ⅰ），（Ⅰ）与醇作用生成烷氧基锍盐（Ⅱ）并释出二环己基脲，（Ⅱ）去质子生成产物和二甲硫醚。



常以 1mol 的底物（醇）与 3mol 的 DCC、0.5mol 的酸（三氟乙酸吡啶盐或磷酸）和大过量的 DMSO 在室温下进行反应。因所用的酸并非强酸，或虽是强酸却因系统中有可与质子结合的含氮化合物存在，所以本反应是在酸性不强的条件下进行的。本反应的优点是反应条件温和，产物纯（生成的醛不会被继续氧化），产率高，是将伯、仲醇氧化为羰基化合物的高选择性反应。在有机

合成中，尤其在糖类、甾类、核苷类和生物碱的研究和制备方面应用较多[4]。例如：



刚性分子中平伏键羟基比其差向异构体的直立键羟基容易被氧化。有时反应中生成的二环己基脲难与产物分离，因此发展了 DMSO 与其它试剂的组合。

[1] Pfitzner K E, et al. J Am Chem Soc, 1965, 87: 5661, 5670

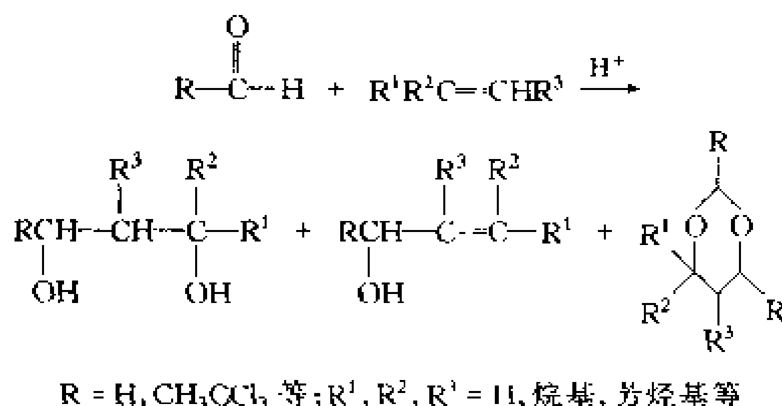
[2] Epstein W W, et al, Chem Rev, 1967, 67: 247~260

[3] House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京：北京大学出版社, 1985. 325~328

[4] 王葆仁. 有机合成反应 上册. 北京：科学出版社, 1981. 94~99

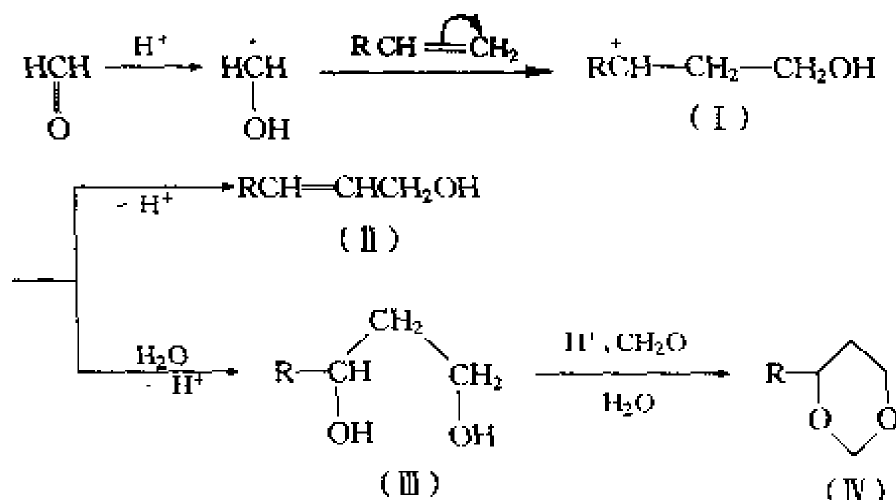
(107) Prins 反应

在酸催化下，醛与烯烃加成得到 1,3－二醇、不饱和醇或环状缩醛的反应，称为 Prins 反应[1,2]。



R = H, CH_3CCl_3 等；R^1, R^2, R^3 = H，烷基、芳烃基等

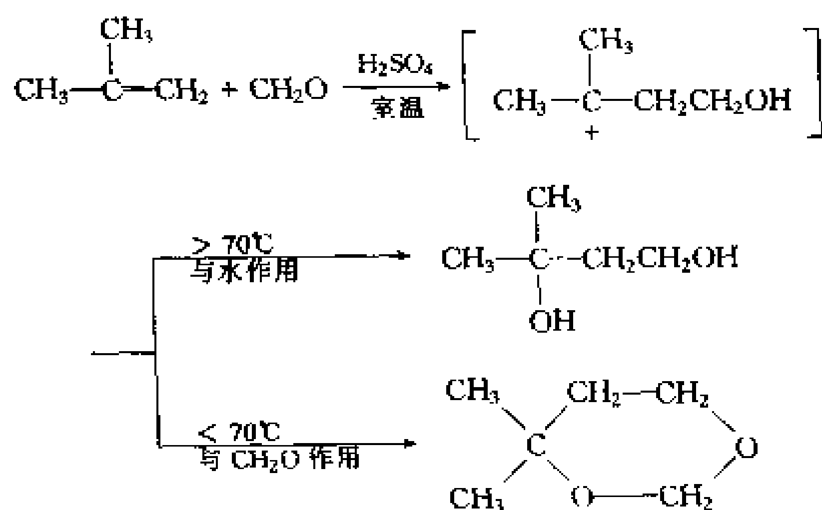
以无机酸催化下甲醛与一取代乙烯的反应为例，其反应机理如下：质子先与羰基作用生成碳正离子，然后进攻碳碳双键得到另一碳正离子（Ⅰ）。（Ⅰ）失去质子产生不饱和醇（Ⅱ）；与水作用则得到 1,3 - 二醇（Ⅲ），后者再与甲醛发生缩醛化即生成 1,3 - 二噁烷类（Ⅳ）。



（Ⅱ）~（Ⅳ）何者为主，视烯烃结构和反应条件而定。

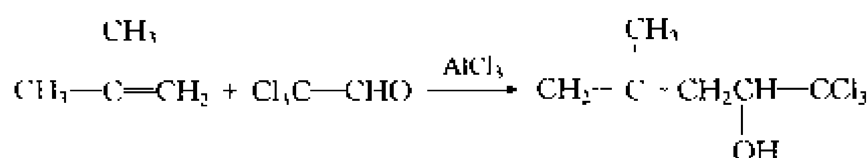
反应是可逆的。使用的酸可以是 H_2SO_4，H_3PO_4 等无机酸或 BF_3，$ZnCl_2$，$AlCl_3$，$SnCl_4$ 等 Lewis 酸；甲醛是最普遍使用的醛，此外还可用乙醛和三氯乙醛等；最常用的烯烃是一烃基和不对称二烷基取代乙烯。

乙烯本身参加 Prins 反应需十分苛刻的条件，而烷基取代乙烯的反应则相当容易。对称二烷基乙烯在反应时主要生成 1,3 - 二醇类，但产率低。一烃基和不对称二烷基取代乙烯则主要得到 1,3 - 二噁烷类。反应物和催化剂的浓度以及反应温度对产物比例的影响亦相当明显。例如：



本反应在有机合成中有不少应用。例如，上述得到的 3 - 甲基 - 1,3 - 丁

二醇可脱去两分子水生成合成天然橡胶的单体异戊二烯；三氯乙醛与异丁烯发生 Prins 反应的产物是拟除虫菊酯中间体[4]。



[1] Arundale E, et al. Chem Rev, 1952, 51: 505～555

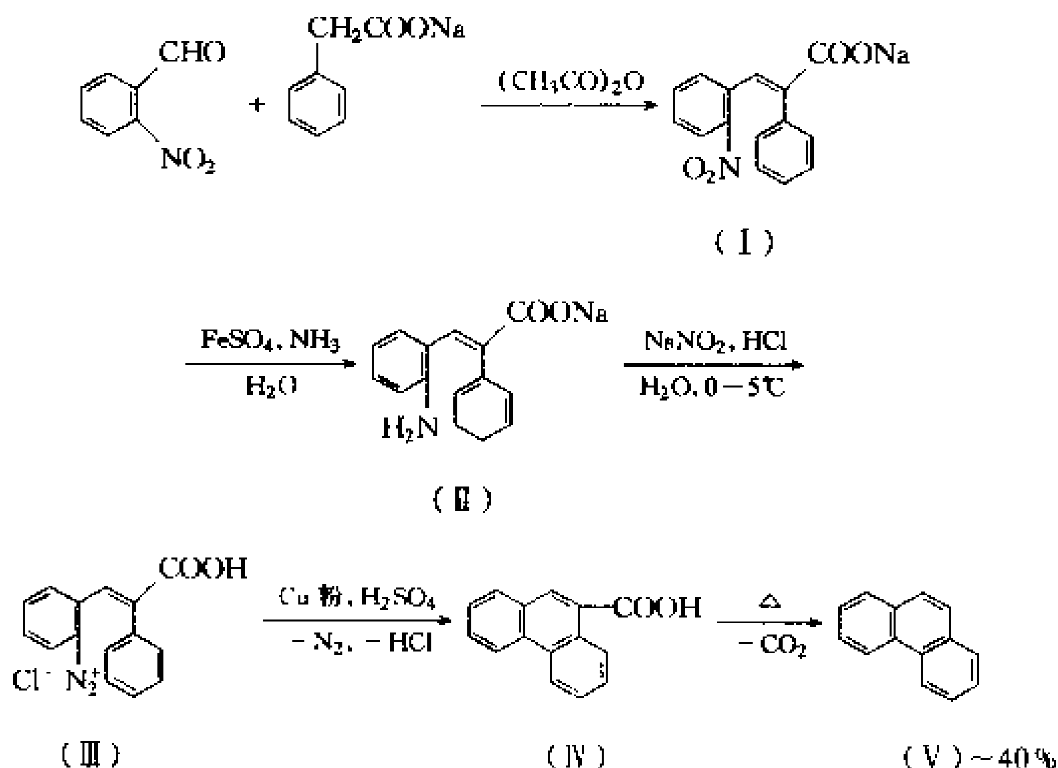
[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 856～858

[3] Blomquist A T, et al. J Am Chem Soc, 1957, 79: 6205

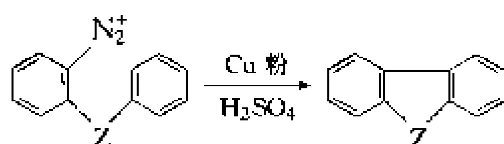
[4] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海:上海科学技术出版社, 1983. 547

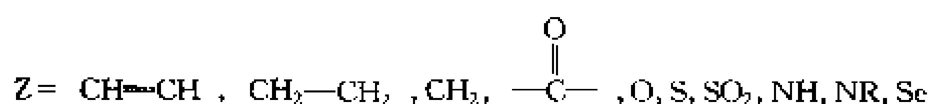
(108) Pschorr 闭环

早期的 Pschorr 闭环是指由邻硝基苯甲醛与苯乙酸合成菲的方法[1～3]。它由以下四步反应组成:①邻硝基苯甲醛与苯乙酸钠在乙酐存在下起 Perkin 反应,生成 α－苯基邻硝基肉桂酸钠(Ⅰ);②将(Ⅰ)的硝基还原为氨基,得到 α－苯基邻氨基肉桂酸钠(Ⅱ);③将(Ⅱ)重氮化生成重氮盐(Ⅲ),(Ⅲ)用硫酸和铜粉处理,失去 N_2 的同时发生分子内偶联(环化),产生 9－菲甲酸(Ⅳ);④(Ⅳ)受强热脱羧获得菲(Ⅴ)。



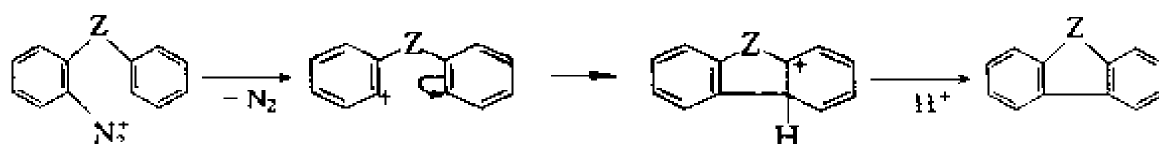
如今，凡以铜粉促进重氮盐分解而使两个芳香环发生分子内偶联的反应，均可称为 Pschorr 闭环。例如：



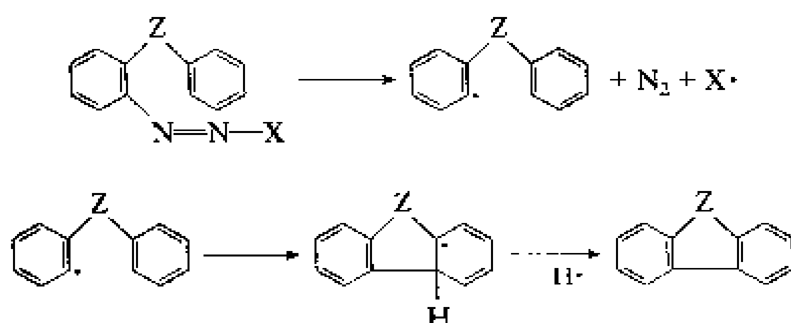


产率：Z = O，45%；Z = S，40%；Z = SO_2，<30%；Z = NCH_3，67%

本反应的机理目前尚未定论。但一般认为[4]，在酸性条件下是离子机理，发生 S_Ni 反应：



当反应在中性或碱性条件下进行时，重氮盐转变为共价键化合物，反应时均裂为自由基：



本法有一些改良操作。例如，不使用传统的先制成重氮盐的方法，而是在碘化钠存在下用亚硝酸异丙酯对氨基中间产物进行重氮化的同时立即发生分子内偶联，可省去重氮盐制备的步骤，不仅简化了操作，产率亦大为提高。

[1] Leake P H. Chem Rev, 1956, 56: 27～48

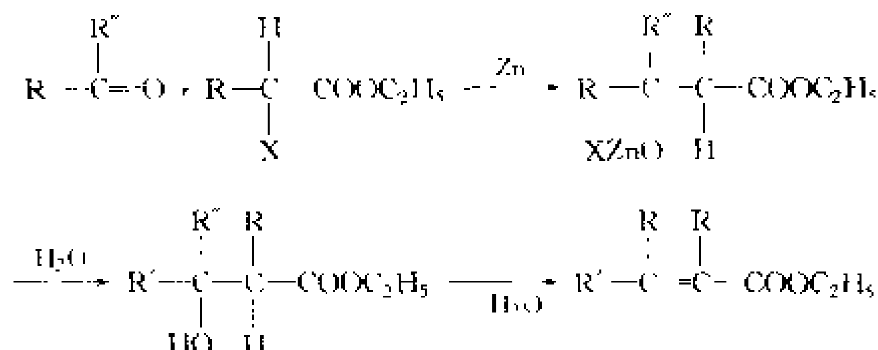
[2] DeTar D F. Organic Reactions Vol 9. New York: John Wiley and Sons Inc, 1957. 409～462

[3] 王葆仁. 有机合成反应 下册. 北京：科学出版社，1985. 757～779

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 641～642

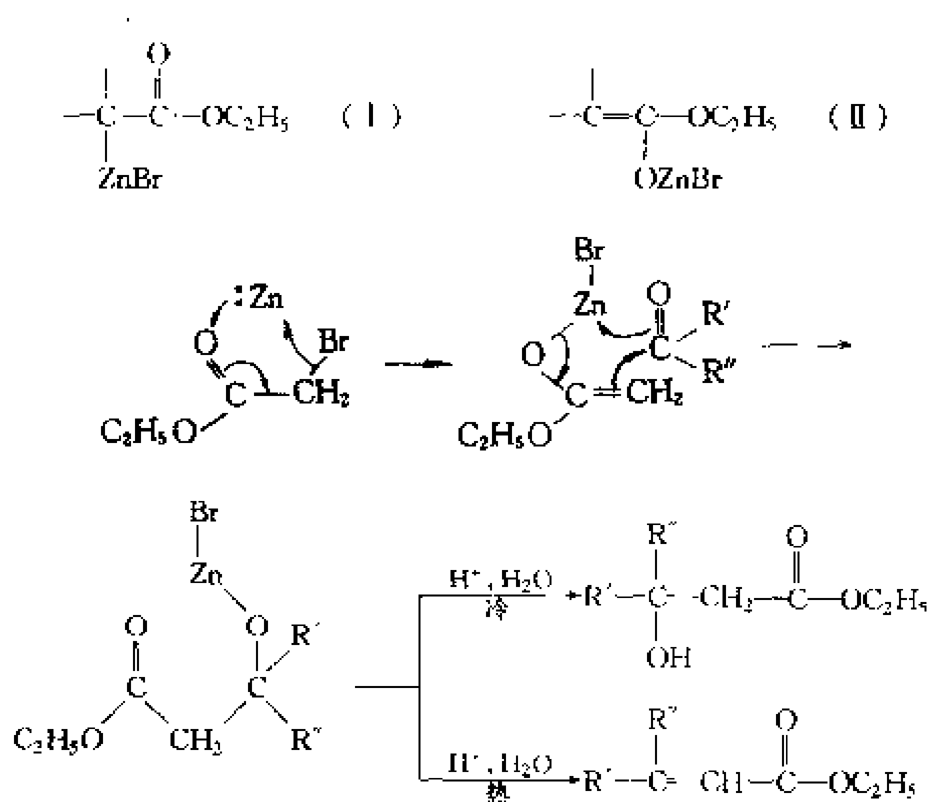
(109) Reformatsky 反应

在锌存在下，α－卤代酸酯与醛、酮缩合，水解后生成 β－羟基酸酯或 α，β 不饱和酸酯的反应，称为 Reformatsky 反应[1,2]。



R＝H，烷基，烯基；R′，R″＝H，烷基，烯基，芳香基，杂环基；X＝Cl，Br，I

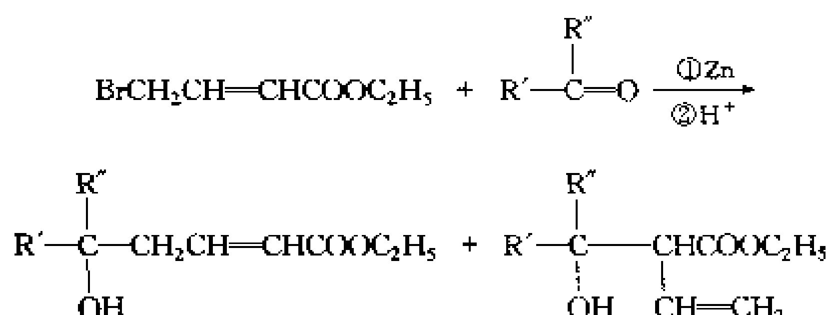
反应机理涉及锌与 α－卤代酸酯形成的中间产物（Reformatsky 试剂）的结构。该结构究竟是锌碳键结构（Ⅰ）还是烯醇锌盐结构（Ⅱ）的问题一直有争议[3]。两者皆有实验证据，但支持后一结构的更多，据此提出了周环反应机理的假设[4,5]。



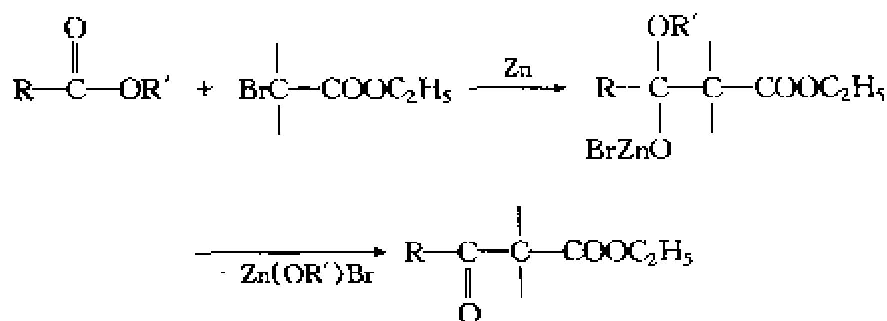
反应常在无水的苯、乙醚、四氢呋喃、二甲氧基甲烷、乙二醇二甲醚或二甲亚砜等非质子溶剂中进行。最适宜的反应温度在 90－105℃之间。反应时可

将所有的反应物在同一容器中一步完成；亦可先形成 Reformatsky 试剂，再与羰基化合物作用。后一种操作特别适用于某些易被金属锌还原的羰基化合物参加的反应。

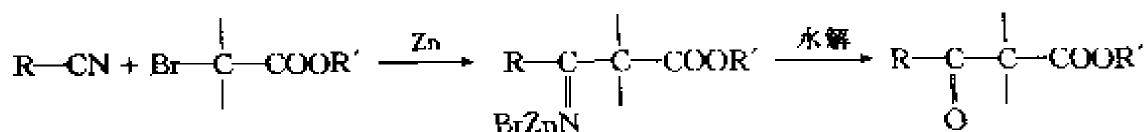
卤代酸酯的相对活性是 $ICH_2COOC_2H_5 > BrCH_2COOC_2H_5 > ClCH_2COOC_2H_5$。由于 α－氯代酸酯反应缓慢乃至不发生，而 α－碘代酸酯不易获得，故最常使用的是 α－溴代酸酯。溴代酸酯的插烯物也可发生相似的反应，但产物常是异构体的混合物。例如：



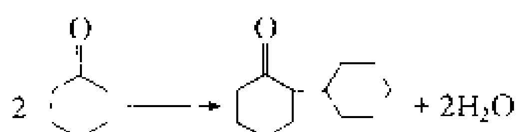
反应的亲电组分除醛和酮外，现已扩展到酯、腈、酰卤、氰基酯、二元酸酯、Schiff 碱、二氧化碳及环氧化合物等，其中以酯和腈较为重要。酯在反应时，若其加成产物稳定，水解后才会得到 β－酮酸酯；大多数情况是加成产物不稳定，未经水解就自动分解为 β－酮酸酯。例如：

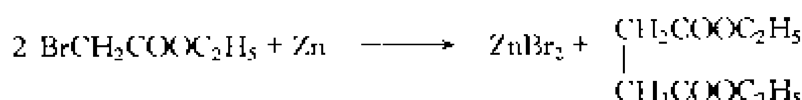


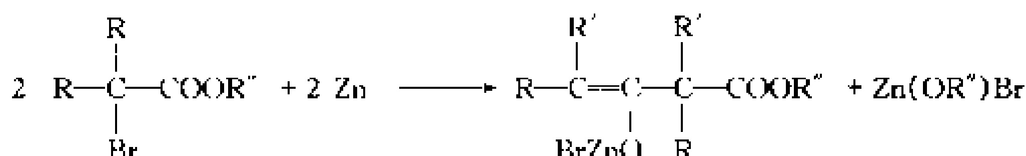
如分解生成的 β－酮酸酯足够活泼且反应系统中又存在过量的 Reformatsky 试剂，则还可进一步发生加成。腈发生本反应后其水解产物亦为 β－酮酸酯。



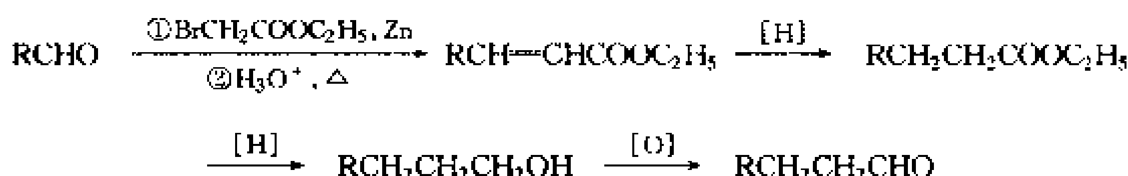
常见的副反应有醛或酮的羟醛缩合（产生的水能分解 Reformatsky 试剂）、在金属锌的作用下 α－卤代酸酯分子间的 Wurtz 反应以及两分子 α－卤代酸酯自身缩合形成 β－酮酸酯衍生物的反应。例如：







本反应有广泛的应用，它弥补了 Grignard 反应的不足(因酯基能发生 Grignard 反应，故不能以卤代酸酯为原料制成相应的 Grignard 试剂)，反应物的使用范围比羟醛缩合广。除了用于合成 β－羟基酸、α，β－不饱和酸、β－酮酸及其酯外，还可用来延长醛、酮的碳链。例如：



[1] Diaper D G M, et al. Chem Rev, 1959, 59:89～178

[2] Rathke M W. Organic Reactions Vol 22. New York: John Wiley and Sons Inc, 1975. 423～460

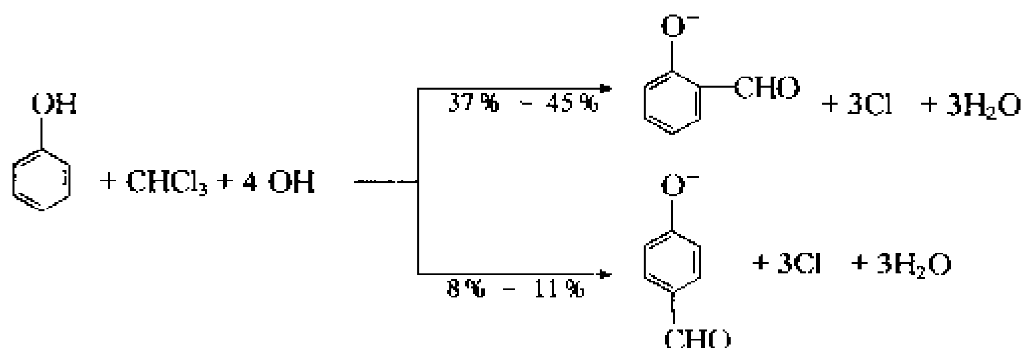
[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 822～824

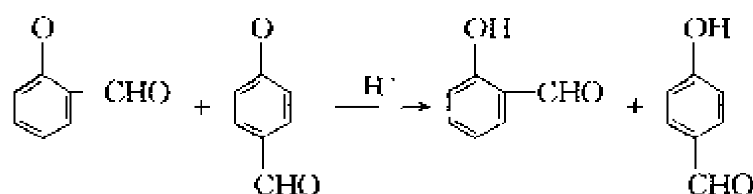
[4] Guetté M, et al. Tetrahedron, 1973, 29:3659

[5] Balsamo A, et al. Tetrahedron Lett, 1974:1005

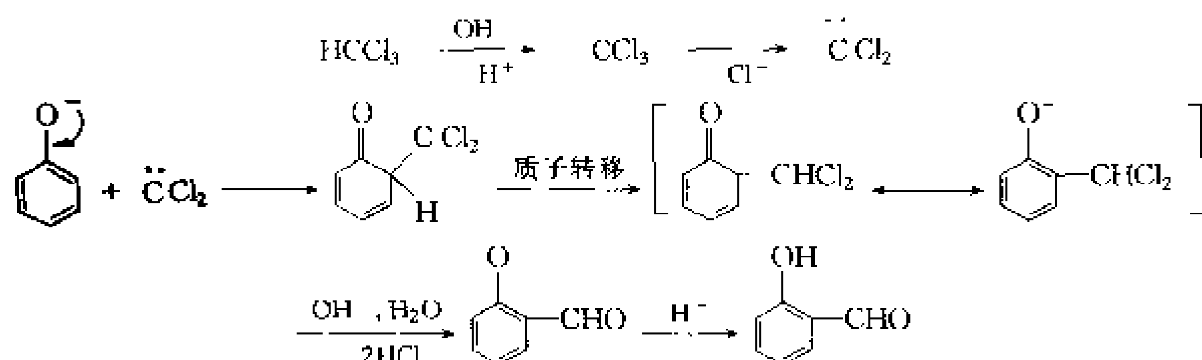
(110) Reimer－Tiemann 反应

酚与强碱和氯仿共热，在酚羟基的邻、对位发生甲酰化的反应，称为 Reimer－Tiemann 反应[1,2]。例如：

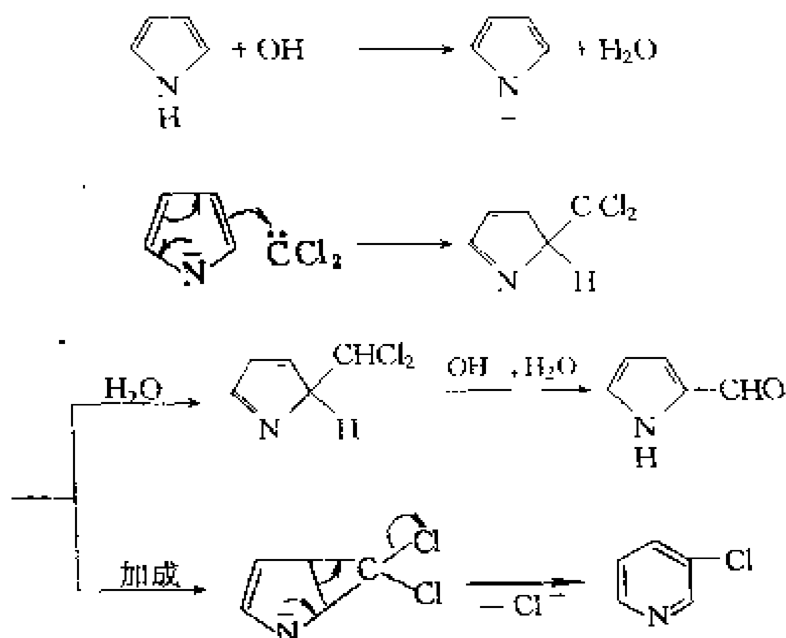




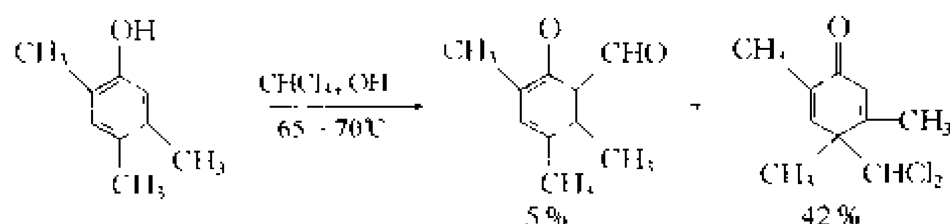
反应机理涉及二氯卡宾的形成及其反应[3]。强碱(如 NaOH, KOH, RONa, ArONa 等)使氯仿先失去一个质子形成 CCl_3^- 后,再失去一个 Cl^- 成为二氯卡宾,后者亲电进攻苯环得到产物。例如:



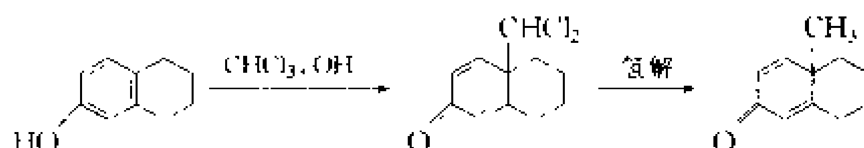
除苯酚、萘酚、多元酚、羟基喹啉等酚类外,吡咯、吲哚等含氮五元杂环化合物和环戊二烯类亦能发生本反应。吡咯发生反应时,除生成正常产物 2-吡咯甲醛外,还发生加成,随即重排、扩环生成异常产物 3-氯吡啶。吲哚和环戊二烯的情况与此类似。



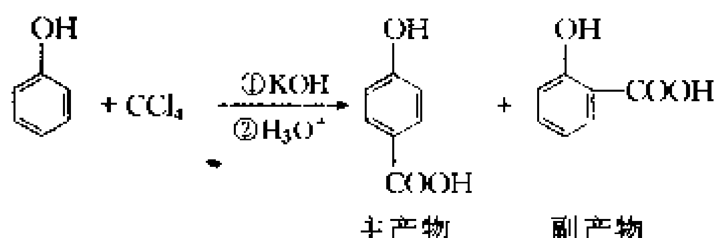
当酚羟基的邻、对位有烷基取代而使正常反应变得困难时,则发生另一类异常反应,生成环己二烯酮的二氯甲基取代物[4]。例如:



上述结果可用于在稠环上引入角甲基，例如：



溴仿、碘仿及三氯乙酸均可替代氯仿，但由于它们价格较高又无特殊的优点，实际上极少使用。若用四氯化碳代替氯仿与苯酚反应，则得到以对位异构体为主的羟基苯甲酸。



本反应的产率较低，很少能超过 50%。当苯环连有磺酸基、硝基、羧基或氰基等吸电基时，产率更低，多在 25% 以下。然而本法所用的原料易得且操作简便，故仍是实验室制备酚醛的好方法。

[1] Wynberg H. Chem Rev, 1960, 60: 169～184

[2] Wynberg H, et al. Organic Reactions Vol 28. New York: John Wiley and Sons Inc, 1982. 1～36

[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 489～490

[4] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 398～399

(111) Reppe 乙炔反应

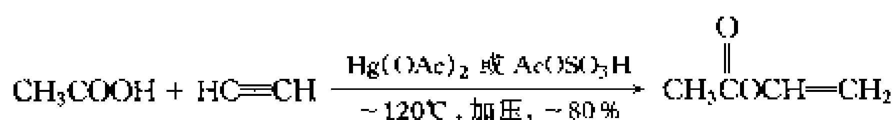
乙炔能发生乙烯化、乙炔化、羰基化和环化反应，统称为 Reppe 乙炔反应[1]。这些反应均在加热加压下进行。许多反应已扩展到乙炔以外的其它炔烃。

①Reppe 乙烯化[2]　在催化剂作用下，乙炔与活泼氢化合物加成，生成含乙烯基的化合物的反应，称为 Reppe 乙烯化。

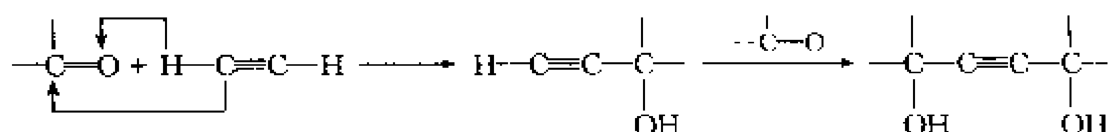


氢氧化钾、醇钾、氰化钾和羧酸的锌或镉盐均可作为反应的催化剂。

能与乙炔加成的化合物种类很多，例如醇、酚、硫醇、硫酚、胺、羧酸或酰胺等，吡咯及其稠环化合物也能发生反应。例如：

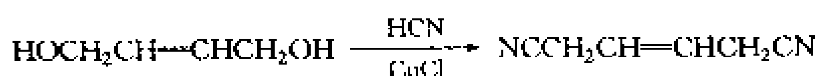


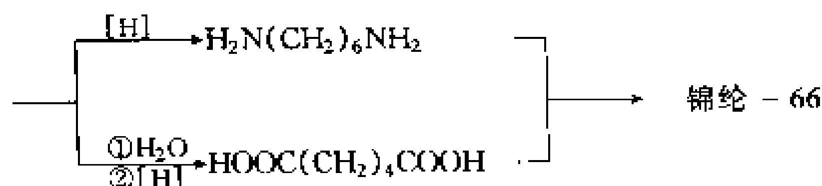
②Reppe 乙炔化[3,4] 在乙炔金属（铜、银、汞、金、镍、钴等）的催化下，乙炔与醛、酮分子的羰基加成生成炔醇的反应，称为 Reppe 乙炔化。



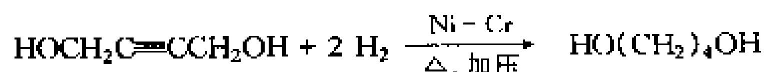
脂肪和芳香醛、酮都能发生反应，控制条件可使反应停留在生成炔一醇阶段或继续反应成为炔二醇。产物炔醇分子中的碳碳叁键可部分氢化、完全氢化或进行其它反应，分子中的羟基亦能脱水形成碳碳双键，所以本反应在有机合成工业中有广泛的应用。例如：

$$2\ \mathrm{H{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}{=}O} + \mathrm{HC{\equiv}CH} \xrightarrow[0.5\mathrm{MPa}]{\mathrm{NaC{\equiv}CH}\ ,100\sim120^{\circ}\mathrm{C}} \mathrm{HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH} \xrightarrow{\text{部分氢化}}$$

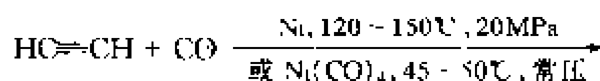


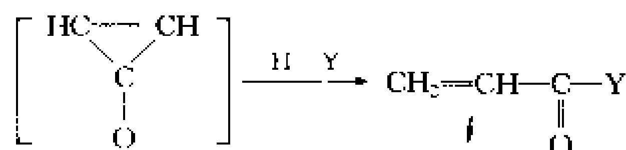


若将 2-丁炔-1,4-二醇完全氢化，则生成重要的化工原料 1,4-丁二醇。



③Reppe 羰基化[5] 在镍或钴的催化下，乙炔与一氧化碳加成生成不稳定的环丙烯酮中间产物，后者瞬即与系统中的活泼氢化合物作用，生成丙烯酸及其衍生物的反应，称为 Reppe 羰基化。





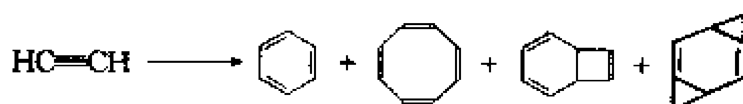
$Y = OH, OR, OCOR, NHR, SR$ 等

能与环丙烯酮反应的活泼氢化合物的种类很多，例如水、醇、羧酸、胺和硫醇，反应后分别生成丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酸混合酐、丙烯酰胺和丙烯酸硫羟酯（$CH_2{=}CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SR$）。

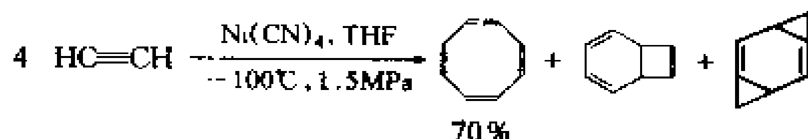
本法是一步操作的反应，即将包括活泼氢化合物在内的所有物料共置于反应器（大多在高压釜）中共热使反应完成。例如：



④ Reppe 环化[6,7]　在 $Ni(CN)_4$ 或其它催化剂的存在下，乙炔聚合生成环状化合物的反应，称为 Reppe 环化。



反应的主要产物随反应条件而异。例如，在以下条件下，主要生成 1,3,5,7－环辛四烯：



用本法可合成一些用其它方法无法制得的高立体障碍的多取代苯。例如，二异丙基乙炔在 $Co_2(CO)_8$ 或 $Hg[Co(CO)_4]_2$ 催化下三聚为六异丙基苯[8]；$(CH_3)_3CC{\equiv}CF$ 可不必催化而自动三聚为 1,2,3－三叔丁基－4,5,6－三氟苯[9]。

［1］　顾可权编著．重要有机化学反应．第 2 版．上海：上海科学技术出版社，1983．610～619

［2］　Reppe W, et al. Liebigs Ann Chem, 1956, 601:81

［3］　Reppe W, et al. Liebigs Ann Chem, 1955, 596:1, 12, 25, 38, 80, 158

[4] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 256~257

[5] Reppe W, et al. Liebigs Ann Chem, 1953, 582:1,38,72,87,116,133

[6] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 774~775

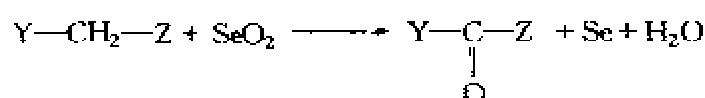
[7] Reppe W, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1969,8:727~733

[8] Arnett E M, et al. J Am Chem Soc, 1964, 86:4729

[9] Viehe H G, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1964,3: 746,755

(112) Riley 氧化

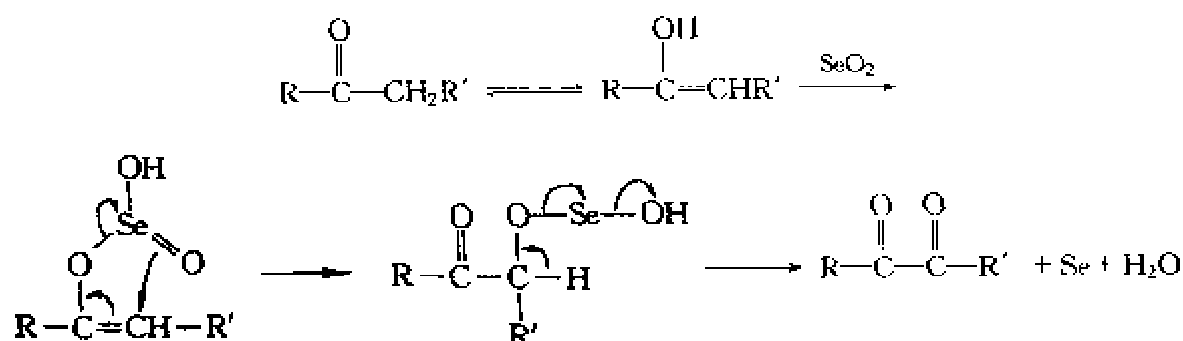
活泼甲基或亚甲基被二氧化硒氧化为羰基的反应,称为 Riley 氧化[1,2]。





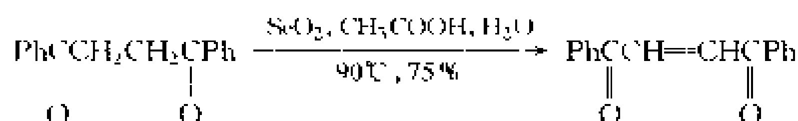
能被二氧化硒氧化的底物主要有醛、酮、β-二醛(酮)、β-酮酸酯、丙二酸酯以及环上连有甲基或亚甲基的芳香族或吡啶类化合物。反应可在乙醇、乙酸、乙酐、苯、二甲苯、二噁烷或水等溶剂中进行,不同溶剂常有不同的氧化结果。

在众多的底物中以醛、酮被氧化为 α-二醛(酮)的机理最清楚,认为是经过烯醇的硒酸酯过程[3]:



本反应具有较好的选择性[4]。如乙醛与二氧化硒反应时生成 90% 产率的乙二醛而不是主要被氧化为乙酸;不对称酮如丁酮在反应时,甲基比亚甲基优先被氧化,生成 17% 产率的 2-丁酮醛和只有 1% 产率的丁二酮。

丙二酸酯、β-丁酮酸酯及 β-二醛(酮)被二氧化硒氧化时,活泼亚甲基转化为羰基。许多 1,4-二酮被氧化脱氢,生成 2,3-不饱和-1,4-二酮。例如:



受芳环或吡啶环活化的甲基或亚甲基亦可顺利地被二氧化硒氧化。如二苯甲烷被氧化为二苯甲酮，产率89%；2,3,8－三甲基喹啉以82%的产率转化为3,8－二甲基喹啉－2－甲醛。蒽的γ位较活泼，氧化为9,10－蒽醌，产率是76%。

碳碳双键或碳碳叁键连接的甲基或亚甲基可被二氧化硒氧化为烯丙醇或炔丙醇及它们的衍生物。例如，2－戊烯被氧化为3－戊烯－2－醇；1－庚炔被氧化为1－庚炔－3－醇，产率27%。若不饱和键旁无α－氢原子，则氧化产物为α－二羰基化合物。例如，乙烯与二氧化硒反应的产物为乙二醛，产率82%；1,2－二苯乙烯和1,2－二苯乙炔的氧化产物均为二苯基乙二酮。

若被活化的碳原子上仅连一个氢原子，则氧化产物为叔醇。活泼羟甲基被氧化为醛基，如苄醇氧化时定量转化为苯甲醛。

二氧化硒有剧毒，毒性大于三氧化二砷，对皮肤有腐蚀性，使用时需十分小心！

[1] Waitkins G R, et al. Chem Rev, 1945, 36: 235～289

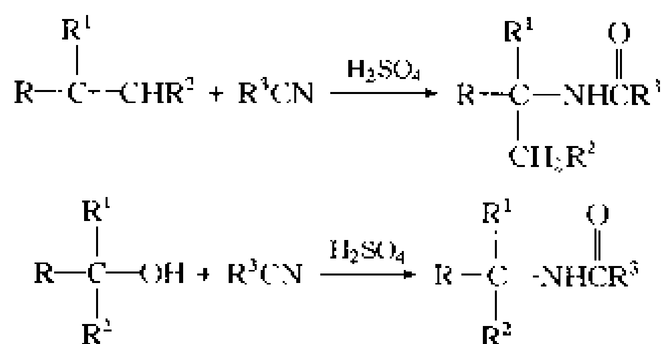
[2] Rabjohn N. Organic Reactions Vol 24. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976. 261～415

[3] House H O 著. 现代合成反应. 花文廷等译. 北京：北京大学出版社，1985. 317～321

[4] 王葆仁. 有机合成反应 上册. 北京：科学出版社，1981. 46～51

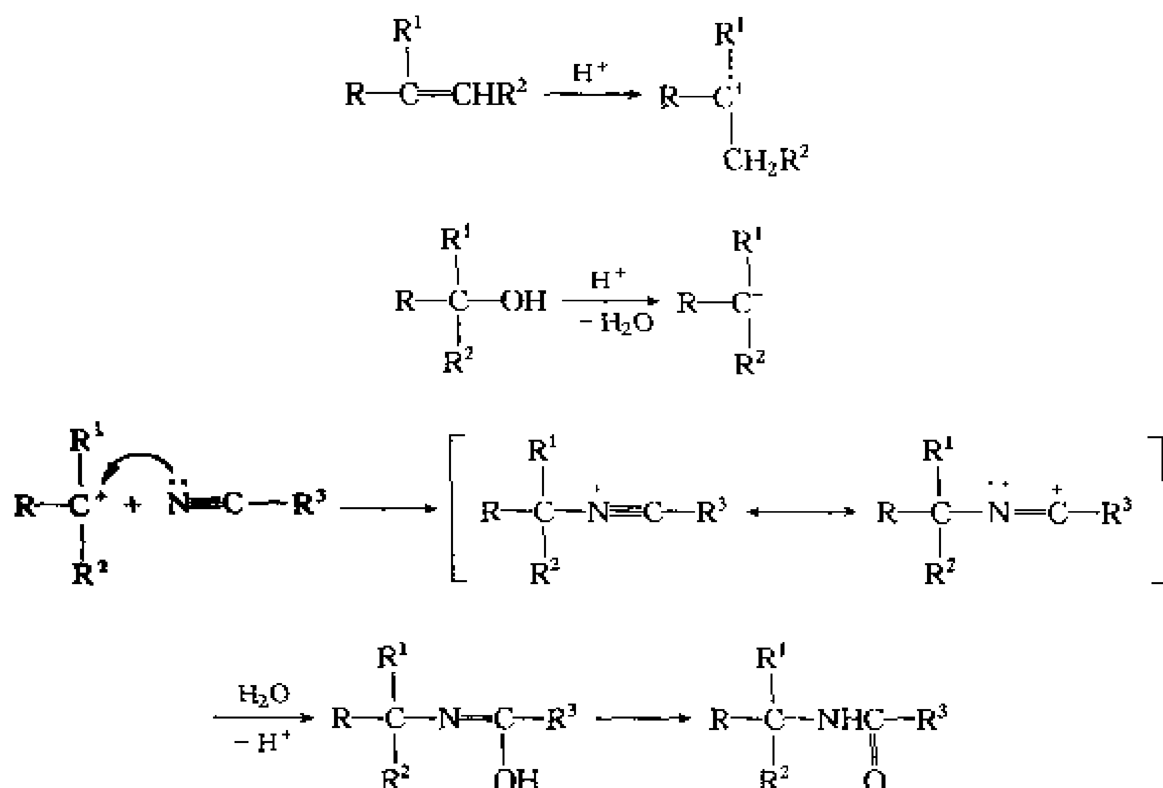
(113) Ritter 反应

在浓硫酸存在下，氢氰酸或腈与碳正离子前体作用，生成 N－取代酰胺的反应，称为 Ritter 反应[1,2]。例如：

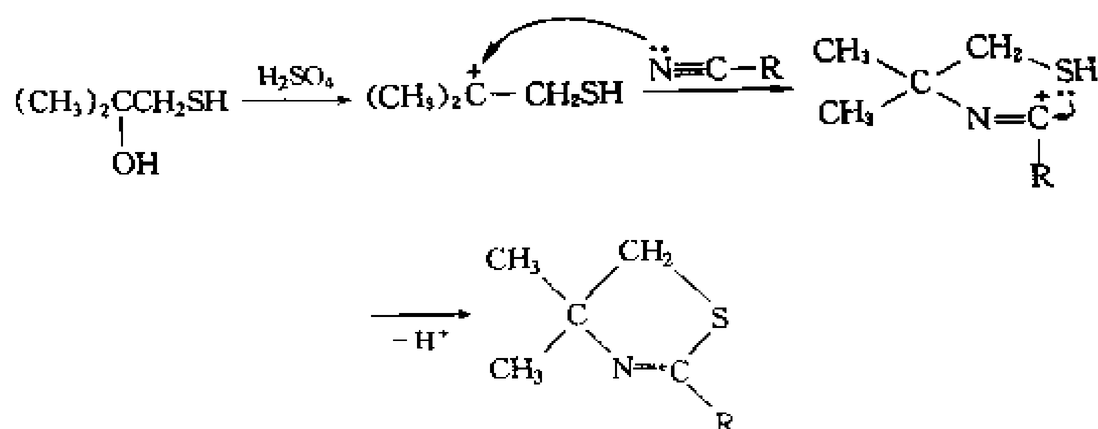


R＝烃基；R^1,R^2＝H,烷基；R^3＝H,烃基

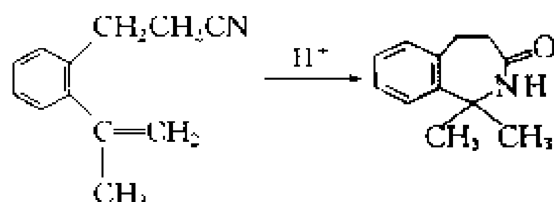
常见的碳正离子前体为烯烃或醇，其反应机理可表示如下：



因叔碳、仲碳和芳甲基正离子比较稳定，故只有当碳碳双键至少连有一个烃基的烯烃以及叔醇、仲醇和苄醇类才能参加反应。1,1－二苯乙烯和三苯甲醇不发生 Ritter 反应。除烯烃和醇外，叔烷基甲酸、不饱和酸及其酯、羟基酸酯、硝酸酯和环氧化物等亦可作为碳正离子前体参加反应，生成相应的 N－取代酰胺。此外，二醇或羟基硫醇作为前体发生反应时，产物是杂环化合物。例如：



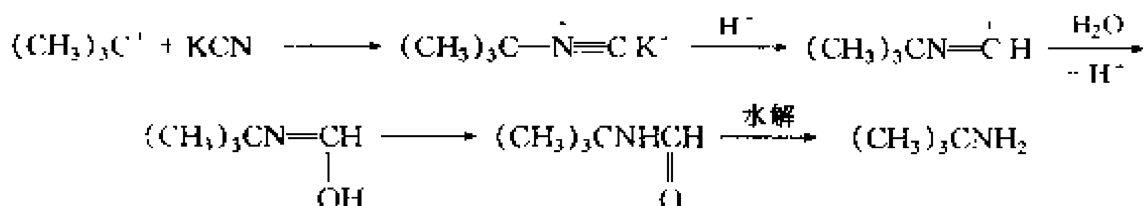
氢氰酸或氰化钾与碳正离子前体反应的产物是 N－取代甲酰胺，各种腈反应时生成相应的酰胺。分子中同时含有烯键和氰基时，常发生分子内 Ritter 反应。例如：



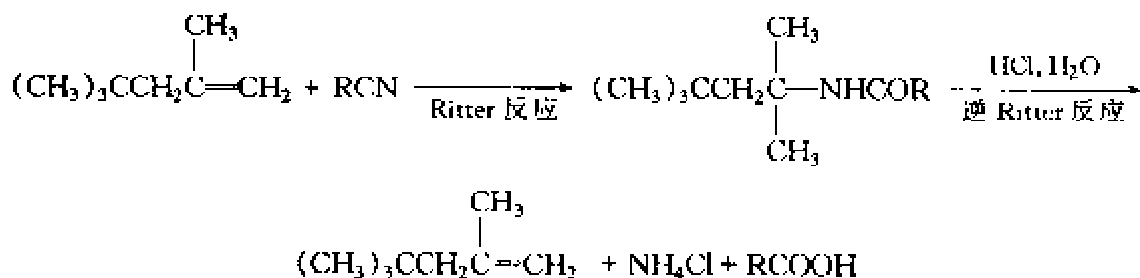
:腈、羟基腈、硫氰酸酯亦发生类似的反应 氰胺(RNHCN)反应时生成取代脲(RNHCONHR′)。

对称或不对称二取代乙烯在硝酸汞存在下与腈加成，再与硼氢化钠反应，得到与 Ritter 反应产物相同的酰胺[3]，可看作是本反应的改良法。这个方法的优点是不用浓硫酸，可避免某些副反应的发生。

叔卤代烷与碱发生 E2 消除，故不能由叔卤代烷与氨来合成叔烷基伯胺。Ritter 反应特别适合于制备叔烷基伯胺[4]，将叔碳正离子前体的反应产物水解即可得到叔烷基胺。由于甲酰胺比其它酰胺容易水解，所以常使用氰化钾作为氰基化合物组分。例如：



本反应是可逆反应。利用逆 Ritter 反应，可将难水解的腈转变为羧酸。例如：



[1] Ritter J J, et al. J Am Chem Soc, 1948, 70:4045, 4048

[2] Krimen L I, et al. Organic Reactions Vol 17. New York: John Wiley and Sons Inc, 1969. 213~325

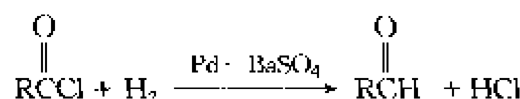
[3] Fry A J, et al. J Org Chem, 1982, 47: 5032

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 860~861

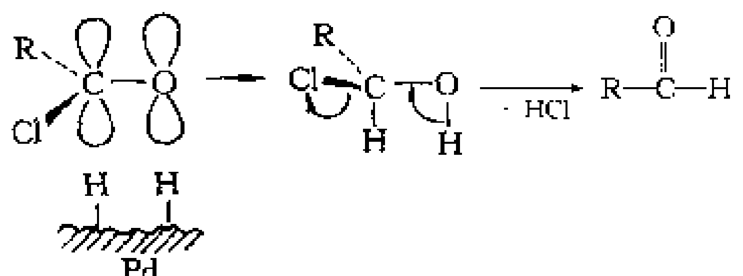
(114) Rosenmund 还原

在以硫酸钡为载体的钯催化剂的作用下，酰氯被常压氢解，选择性还原为

醛的反应，称为 Rosenmund 还原[1,2]。

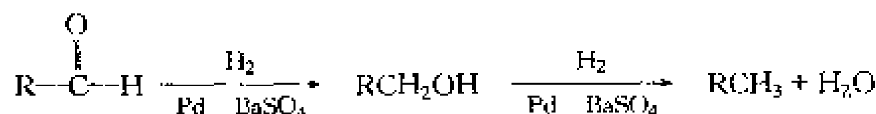


反应机理可表示如下：



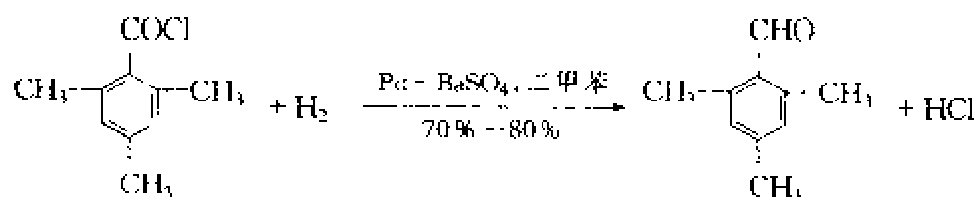
催化剂 $Pd-BaSO_4$ 中钯的含量约为 5%。除硫酸钡外，较少使用的载体还有碳酸钙、活性炭和二氧化硅等。苯、甲苯、二甲苯、四氢萘和十氢萘等可作为反应的溶剂。还原反应是通氢气于悬浮有催化剂的酰氯溶液中进行的。利用 Rosenmund 还原可由脂肪族、脂环族、芳香族和杂环族的酰氯变为相应的醛，其中以制备芳香和杂环一元醛的产率最佳。二元酰氯在还原时不够顺利。

本反应的主要缺点是生成的醛会进一步被还原为醇或烃：



这些副反应所生成的醇或水又可进一步与酰氯作用生成酯、酸或酸酐，消耗了底物酰氯。采取以下措施可减少副反应的发生：①反应在相对低的温度下进行；②经常测定尾气吸收液中 HCl 的量，当反应释放出的 HCl 达到理论量时即停止反应；③向催化剂中添加抑制剂。常用的抑制剂为喹啉－硫(Q－S)，它由喹啉和六倍重的硫回流 5h 制成[4]。也可用硫脲和异氰酸酯作抑制剂。

本反应的优点是当条件控制得当时，反应物分子中的碳碳双键、硝基、酯基、羰基或碳氯键等可不受影响。以下反应均在含抑制剂 Q－S 的 Pd－载体催化剂作用下进行的：β－苯丙烯酰氯以 50%～60% 的产率转化为 β－苯丙烯醛；对硝基苯甲酰氯被还原为对硝基苯甲醛，产率 91%；邻氯苯甲酰氯转变为邻氯苯甲醛的产率为 70%；4,6－二氯－3－吡啶甲酰氯还原为 4,6－二氯－3－吡啶甲醛，产率 50%。有立体障碍的酰氯在还原时，也获得良好产率的醛。例如：



以丙酮为溶剂,钯－活性炭为催化剂,乙基二异丙基胺为HCl受体,使酰氯发生催化氢解的改良法在操作上比较方便[5],但该改良操作只限于脂肪族和脂环族酰氯的还原。

[1] Mosettig E, et al. Organic Reactions Vol 4. New York: John Wiley and Sons Inc, 1948. 362～377

[2] 王葆仁. 有机合成反应 上册. 北京:科学出版社,1981. 179～181

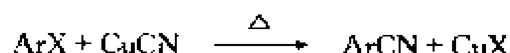
[3] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988. 184

[4] 同[2],170

[5] Burgstahler A W, et al. Synthesis, 1976:767

(115) Rosenmund － von Braun 反应

芳香族卤化物与无水氰化亚铜共热,卤原子被氰基置换生成芳香族腈类的反应,称为Rosenmund － von Braun反应[1]。

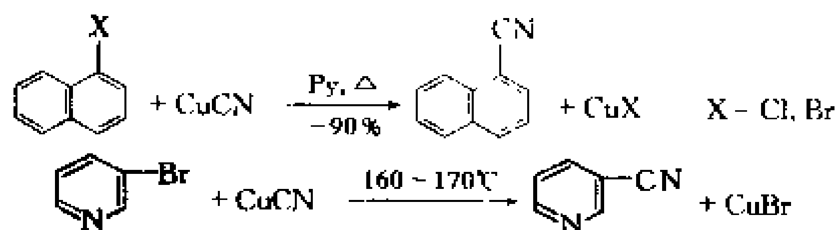


$$ArX + CuCN \xrightarrow{\triangle} ArCN + CuX$$

本反应是Ullmann反应的一个特例。一般认为本反应不是普通的亲核取代,而是经过芳香基铜中间物的过程[2～4],但具体的机理尚不清楚。

氰化亚铜的用量一般稍微过量,反应是自动催化的,加入少量的苯甲腈或硫酸铜能加速反应。对苯二酚对反应有抑制作用。反应温度在150～250℃之间,故常在加压下进行。若以氰化钠或氰化钾代替氰化亚铜,在相同的反应条件下置换反应不能发生。

通常以芳香族溴化物为底物。氯化物较难发生反应,碘离子的存在可提高氯化物的反应速率。苯系、萘系和吡啶系的卤化物与氰化亚铜反应,分别生成相应的腈。



芳香族二腈亦可用本反应制取,但邻二卤化物在反应时生成酞菁化合物。

本反应有如下改良操作[5,6]:①使用能溶解氰化亚铜的 DMF 或 DMSO 等非质子极性溶剂,能降低反应温度并提高产率。例如 1－溴萘与氰化亚铜在 DMF 中于常压下反应,生成 1－萘甲腈的产率达 94%。②在 Pd(Ⅱ)盐存在下,以 DMF 或 HMPA 为溶剂,芳香族卤化物可与氰化钠或氰化钾反应,生成相应的芳香族氰化物,产率很高。③有镍络合物存在时,芳香族卤化物与氰化钠或氰化钾进行固－液或液－液相转移催化反应,顺利地生成相应的氰化物。该改良操作反应条件温和,产率良好。

Rosenmund－von Braun 反应可推广至脂肪族伯、仲卤化物。叔卤化物和脂环卤化物在反应条件下主要发生消除反应。

[1] Mowry D T. Chem Rev, 1948, 42:207～209

[2] March J, Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 594～595

[3] Cohen T, et al. J Am Chem Soc, 1966, 88:4521

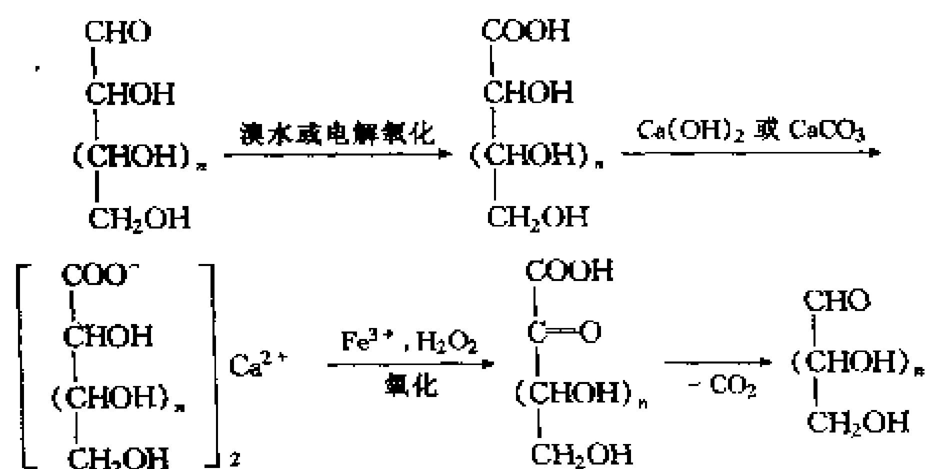
[4] Cohen T, et al. Tetrahedron Lett, 1974:3555

[5] Takagi K, et al. Bull Chem Soc, Jpn, 1975, 48:3298

[6] Cassar L, et al. J Organometallic Chem, 1979, 173:335

(116) Ruff－Fenton 醛糖降解

Ruff－Fenton 醛糖降解由以下各步反应组成[1,2]:醛糖先氧化为相应的糖酸,制成糖酸的钙盐后,在少量三价铁或二价铁离子的存在下被过氧化氢氧化为 α－酮酸,后者失去二氧化碳,生成减少一个碳原子的醛糖。



用溴水氧化或电解氧化(产率 77%)均可将醛糖氧化为糖酸。$FeSO_4$－H_2O_2 的组合称为 Fenton 试剂,该试剂能把糖酸钙氧化为 α－酮酸。后者不稳定,在反应条件下会脱去二氧化碳,生成减少一个碳原子的醛糖。实际上在反应过程中 Fe^{2+} 先被 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+},所以亚铁盐或铁盐与过氧化氢的组合

都能把糖酸钙降解为低一级的醛糖。这些组合均可称为 Fenton 试剂。

本降解主要有如下两方面的应用[3,4]。①由常见的醛糖合成不易获得的低一级醛糖。例如，D－(＋)－葡萄糖用本反应可降解为 D－(－)－阿拉伯糖，后者经再次 Ruff－Fenton 降解，则生成 D－(－)－赤藓糖。②帮助确定糖类分子中手性碳原子的构型。

本反应的缺点是产物能被 Fenton 试剂进一步降解，所以产率偏低，一般不高于 25％。

醛糖降解的方法还有 Wöhl 降解法、Zemplén 降解法、Weerman 降解法及 Whistler 降解法等。

[1] 张鼐主编．有机化学教程 下册．北京：高等教育出版社，1990．787

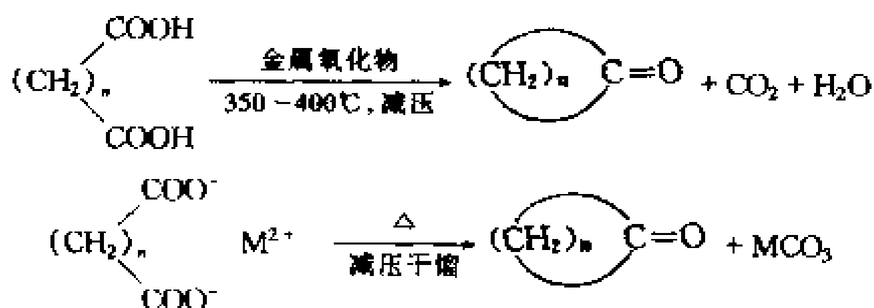
[2] Fieser L F, et al. Organic Chemistry. 2nd ed. Boston: Heath and Company, 1950. 385～386

[3] 邢其毅等．基础有机化学 下册．北京：高等教育出版社，1983．640～641

[4] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Corp, 1961. 944～948

(117) Ruzicka 环化

脂肪族二元羧酸与钙、钡、钍、铈或钇等氧化物混合进行减压热解，或脂肪族二元羧酸的上述金属盐在铜粉(起传热作用)存在下减压干馏，发生闭环生成减少一个碳原子的环酮的反应，称为 Ruzicka 多碳脂环酮合成或 Ruzicka 环化[1,2]。



本反应的机理研究得不多。有人通过对所有的反应副产物进行分析，认为 Ruzicka 环化是自由基机理[3,4]，但具体过程不甚明了。

这种方法的原始操作是常压下干馏二元羧酸的钙盐，仅限于制备 5～7 个碳原子的环酮，且产率很低。Ruzicka 等人进行改良，使环酮的产率大为提高，并推广至大环酮的合成，最大的环可达到 34 个碳原子。小于 5 个碳原子的环酮不能制备；五元和六元环酮的产率约 80％；9～13 个碳原子的环酮产率很低，约 0.5％；碳原子数大于 13 的环酮，产率稍高，约为 5％～6％。

[1] 顾可权编著．重要有机化学反应．第 2 版．上海：上海科学技术出版社，1983．

295～298

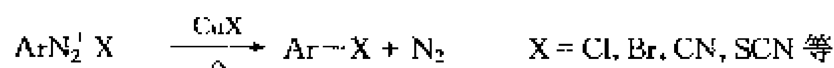
[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 442

[3] Hites R A, et al. J Am Chem Soc, 1972, 94: 5772

[4] Bouchoule C, et al. Bull Soc Chim. Fr, 1973: 1773

(118) Sandmeyer 反应

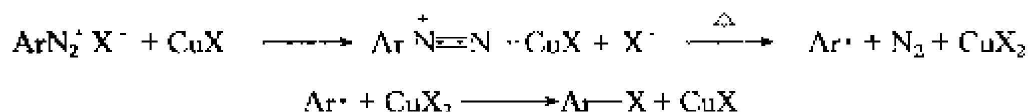
芳香族重氮盐在亚铜盐的催化下，重氮基分别被多种原子或基团取代的反应，称为 Sandmeyer 反应[1,2]。



$$ArN_2^+X \xrightarrow[\triangle]{CuX} Ar-X + N_2 \qquad X = Cl, Br, CN, SCN 等$$

Sandmeyer 发现在氯化亚铜或溴化亚铜的作用下，芳香族重氮盐中的重氮基分别被氯或溴所取代，生成相应的芳香族氯化物或溴化物。后来推广到利用氰化亚铜和硫氰化亚铜等为催化剂，合成了相应的芳香族氰化物和硫氰化物。碘负离子的反应能力较强，不必使用亚铜盐作催化剂。氟负离子的反应能力很差，不能用本反应制取相应的芳香族氟化物。

本反应的机理尚未完全确定，但大多数人认为是属于自由基型芳香取代过程[3]：



$$ArN_2^+X^- + CuX \longrightarrow Ar\overset{+}{N}{\equiv}N\cdot CuX + X^- \xrightarrow{\triangle} Ar\cdot + N_2 + CuX_2$$

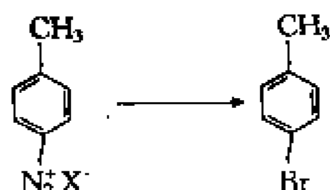
$$Ar\cdot + CuX_2 \longrightarrow Ar-X + CuX$$

虽然亚铜盐在反应中只起催化作用，但需用等物质的量的量。

本反应的应用范围广泛，产率较高，是一个将芳环上的氨基转化为氯原子、溴原子、氰基和硫氰基等的好方法。例如，由邻甲苯胺可分别生成邻氯甲苯和邻甲基苯甲腈，产率均超过 70%；由对甲苯胺转化为对氯甲苯和对溴甲苯的产率为 70%～80%。

本反应的不足之处是亚铜盐中的负离子需与引入芳环的原子(或基团)相对应。为此，发展了以下一些改良法。

盐酸、氢溴酸或氰化钾与由锌粉和硫酸铜溶液新制的铜粉一起，能代替相应的亚铜盐与重氮盐反应，获得与 Sandmeyer 反应相同的产物。该改良法称为 Gatterman 反应，其优点是可在较低温度下反应，操作较简便，可免去亚铜盐的制备。但除个别反应外，其产率一般不高于 Sandmeyer 反应。例如：



Sandmeyer 反应(CuBr，沸腾)，产率～80%

Gatterman 反应(Cu 粉，温热)，产率～45%

Sandmeyer 反应和 Gatterman 反应的副产物是联苯和偶氮苯的衍生物，芳基都来自重氮盐。如芳环上连有吸电基，主要副产物为联苯衍生物；当芳环上连有供电基时，主要副产物为取代的偶氮化合物。

为免去先制成重氮盐的操作，发展了一些由芳香族伯胺直接制备相应的芳香族卤化物或溴化物的方法。这些改良操作实际上是把重氮化反应和 Sandmeyer 反应并为一步[4]。例如，用亚硝酸叔丁酯（$t-BuONO$）、无水氯化铜或溴化铜与芳香族伯胺在 65°C 下反应[5]；用硫代亚硝酸叔丁酯（$t-BuSNO$）或硫代硝酸叔丁酯（$t-BuSNO_2$）和无水氯化铜或溴化铜在室温下与芳香族伯胺反应[6]。此外还有其它的改良操作。

[1] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Corp, 1961. 728－730

[2] 王葆仁. 有机合成反应 下册. 北京：科学出版社，1985. 744～748

[3] Galli C. J Chem Soc, Perkin Trans Ⅱ, 1981:1459, 1982:1139

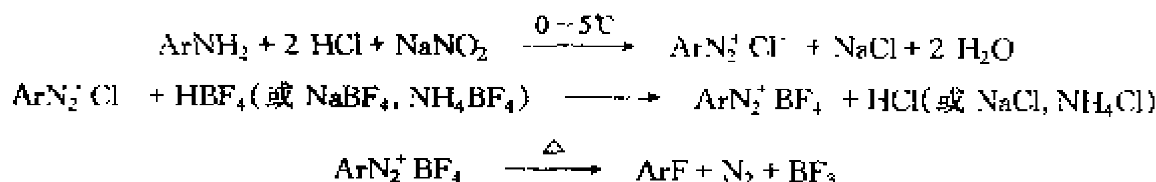
[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 647～648

[5] Doyle M P, et al. J Org Chem, 1977, 42:2426

[6] Oae S, et al. Bull Chem Soc, Jpn, 1980, 53:1065

(119) Schiemann 反应

芳香族伯胺制成干燥的氟硼酸重氮盐后，加热分解为芳香族氟化物的反应，称为 Schiemann 反应[1,2]。



一般认为本反应属单分子芳香亲核取代（S_NAr1）反应机理：



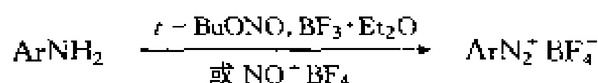
以下实验证明了 Ar^+ 是反应中间体：当外加另一种芳香族化合物 Ar′—Y 参加反应时，除生成 Ar—F 外，还生成 Ar—Ar′—Y，且 Ar 在 Ar′ 环上的位置受 Ar′—Y 中定位基 Y 的支配，说明 Ar^+ 对 Ar′—Y 进行了亲电取代反应。

本反应是制备芳香族氟化物的成功方法，它具有操作简便、反应试剂易得、重氮盐的分解容易控制、产率一般较高（芳环上连有羟基或羧基等水溶性基团者除外）以及应用范围广等优点。

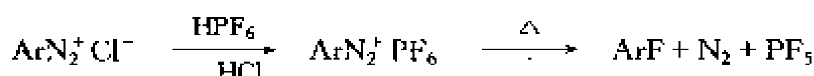
除苯系外，联苯、萘、蒽、菲、芴、吡啶及喹啉系列的氨基都能利用本反应转

换为氟原子。二胺类的两个氨基均能被氟取代。如联苯胺转化为双氟硼酸重氮盐后，在150℃下定量分解为4,4′－二氟联苯。

氟硼酸重氮盐可由亚硝酸叔丁酯和三氟化硼乙醚络合物或氟硼酸亚硝鎓与芳香族伯胺直接生成[3]，不必事先制成盐酸重氮盐。

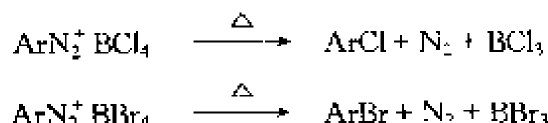


某些芳环上连有羟基或羧基的氟硼酸重氮盐，因其水溶性较大而使氟硼酸重氮盐沉淀不完全，导致产率显著下降。Rutherford 以水溶性更小的六氟磷酸重氮盐代替氟硼酸重氮盐来制备芳香族氟化物[4]。



Rutherford 改良法不仅使生成的六氟磷酸重氮盐容易从水溶液中沉淀出来，而且在下一步分解为芳香族氟化物时产率更高。例如，由邻氨基苯甲酸制取邻氟苯甲酸时，Schiemann 反应的两步产率分别是46%以下和19%，Rutherford 改良法则分别是79%和78%。此外，还有通过 $ArN_2^+AsF_6^-$ 和 $ArN_2^+SbF_6$ 合成芳香族氟化物的改良法[5]。

Olah[6]通过形成 $ArN_2^+BCl_4^-$ 和 $ArN_2^+BBr_4^-$，推广 Schiemann 反应用以合成芳香族氯化物和溴化物。



不过，对于芳香族氯化物或溴化物的合成，最方便的方法仍是应用 Sandmeyer 反应。

[1] 邢其毅等. 基础有机化学 下册. 北京：高等教育出版社，1983. 709－710

[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 602～603

[3] Doyle M P, et al. J Org Chem, 1979, 44:1572

[4] Rutherford K G, et al. J Org Chem, 1961, 26:5149

[5] Sellers C, et al. J Chem Soc, Section C, 1968:2317

[6] Olah G A, et al. J Org Chem, 1961, 26:2053

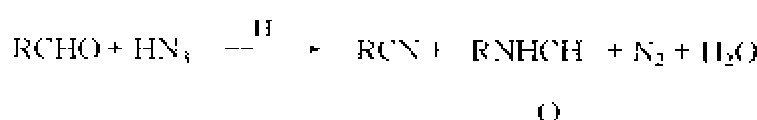
(120) Schmidt 重排

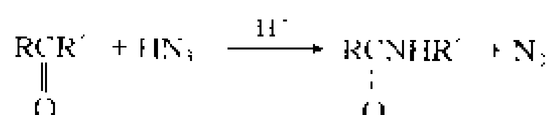
在强酸存在下，叠氮酸与羧酸作用，生成比原羧酸减少一个碳原子的胺的反应，称为 Schmidt 重排。发展至今，Schmidt 重排包括以下三类反应[1,2]。

①在质子强酸或 Lewis 酸催化下，叠氮酸与羧酸反应，生成比原羧酸减少一个碳原子的伯胺。

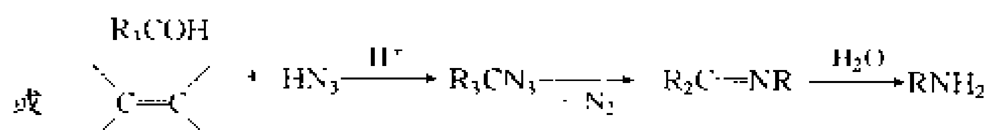


②在质子强酸催化下，叠氮酸与醛反应，生成腈和 N－取代甲酰胺；与酮反应，生成 N－取代酰胺。



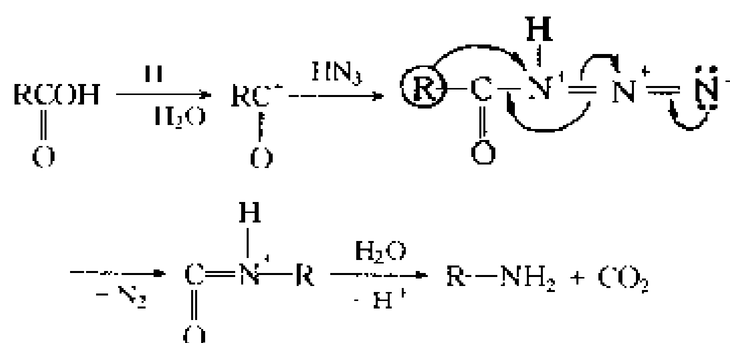


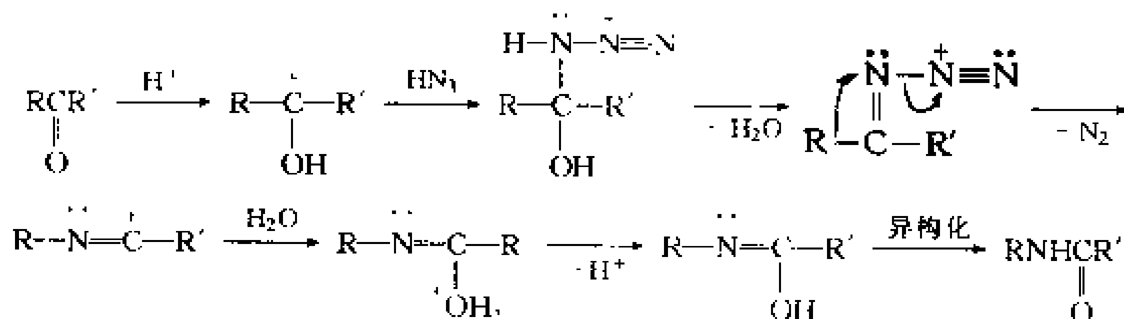
③在质子强酸催化下，醇或烯烃与叠氮酸反应，生成伯胺。



R＝H，烷基，芳基

羧酸和酮与叠氮酸的反应机理与 Curtius 重排的机理类似[2]：



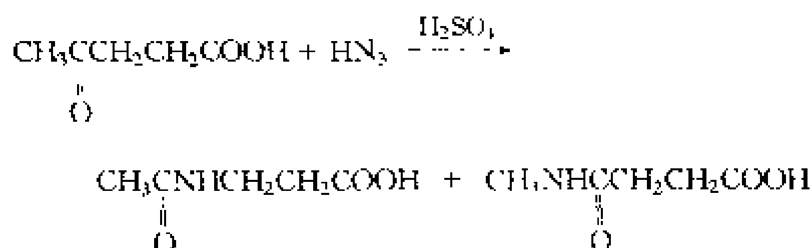


醛与叠氮酸反应的机理未见有明确的介绍，可能大体上与上述机理相似。醇或烯烃与叠氮酸反应，先生成烃基叠氮化合物，后者失去一分子氮转变为亚

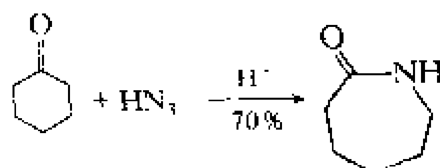
胺，亚胺水解为伯胺。其中由烃基叠氮化合物转变为伯胺的机理与 Curtius 重排机理相似。

以上三类反应以第一类反应在有机合成中应用最广[2~4]。当 R 为直链烷基时，胺的产率一般随碳链的增长而增加。例如，己酸与叠氮酸反应，获得 70%产率的戊胺；硬脂酸却以 96%的产率转变为十七碳胺。对于芳香族羧酸，芳环上取代基的位置和种类对反应速率和产率有显著的影响。例如，对位和间位的甲基苯甲酸生成相应的胺，产率分别是 70%和 24%；三种苯二甲酸仅生成痕迹量的相应的二胺，主产物为相应的氨基苯甲酸。手性羧酸与叠氮酸作用，得到构型保持的手性胺。

叠氮酸与醛的反应并不多见，与酮的反应比较常见且产率很高。如叠氮酸与丙酮反应，定量生成 N－甲基乙酰胺。与羧酸相比，酮更易与叠氮酸反应，因此，若用等物质的量的叠氮酸并控制反应条件，可保留羰基酸分子中的羧基。当底物为不对称酮时，往往生成两种酰胺产物。例如：



叠氮酸与烷基芳基酮的反应比与二烷基酮或环酮的反应慢，与二芳基酮的反应更慢。叠氮酸与环酮的反应产物为内酰胺。例如：



对浓硫酸不稳定的底物，可采用磷酸、氯化氧、氯化锌或氯化铁、氯化锡等质子酸或 Lewis 酸作催化剂。

本反应常以氯仿或苯为溶剂。反应温度一般略高于室温。

与 Hofmann 重排和 Curtius 重排相比，本反应具有中间产物不需分离且产率较高的优点。

叠氮酸有毒且易爆炸，操作时需十分小心，大量制备时应注意及时导出热量。

[1] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988. 190～191

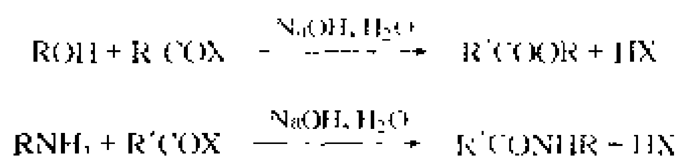
[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 1985. 986～987

[3] [illegible] Inc., 1946. 363～366

[4] [illegible] Organic Reactions Vol 3. New York: John Wiley and Sons Inc., 1946. 307～336

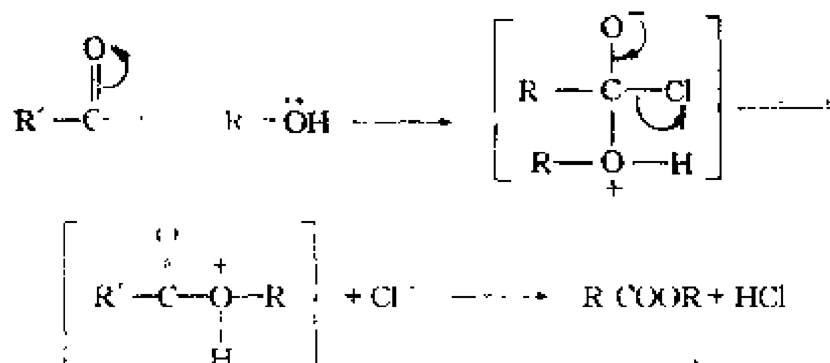
(121) Schotten－Baumann 反应

醇、酚或伯胺、仲胺等含活泼氢的化合物，在稀碱水溶液存在下与酰卤作用生成羧酸酯或酰胺的反应，称为 Schotten－Baumann 反应[1,2]。



R, R′ ＝烷基，芳基

与酰氯的水解相似，本反应是四面体机理[3]。例如：



最常用的酰卤是酰氯。低级脂肪族酰氯易被水解，不宜在水溶液中反应；中级脂肪族酰氯可以在不加碱的水中与活泼氢化合物反应，加碱可加速反应的进行；高级脂肪族酰氯和芳香族酰氯的活性较小，需要加入碱才能使酰化反应顺利进行。

除了氢氧化钠水溶液、碳酸钠、碳酸氢钠、氧化镁、氧化钙、氧化钡或醋酸钠等亦可用来促进酰化反应。由于酰氯、酚、高级醇和胺等难溶于水，而本反应在水溶液中进行，此时酰化反应在溶有碱的水相与有机相两相之间发生。

本操作不适用于易被水解的酰氯。改良的方法是以无水的吡啶、甲基吡啶、三乙胺和 N，N－二甲基苯胺等叔胺或其溶于惰性有机溶剂的溶液代替碱的水溶液，可使酰氯的使用范围扩大到对水敏感的低级脂肪族酰氯和光气。同时，上述叔胺或惰性有机溶剂能溶解反应物，使酰化反应在均相中进行。

Schotten－Baumann 反应在有机合成中有广泛的应用，是合成羧酸酯和酰胺的通法。该反应还用于制备衍生物以鉴别醇、酚或胺类化合物[4]。例如，由对硝基苯甲酰氯或3,5－二硝基苯甲酰氯所生成的酯或酰胺是很好的晶体并具有固定的熔点。根据衍生物的熔点和其它物理常数，查对文献的有关数据进行对比，可以初步判断未知物(即醇、酚、胺等活泼氢化合物)的构造。因此，本反应常被应用于有机分析中。

[1] 乌锡康等．有机人名反应集 第2册．北京：化学工业出版社，1984．323－325

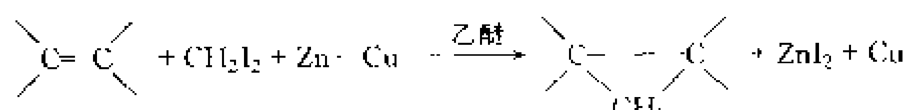
[2] March J．Advanced Organic Chemistry．3rd ed．New York：John Wiley and Sons Inc，1985．346－347，370－371

[3] 顾可权，林吉文编著．有机合成化学．上海：上海科学技术出版社，1987．325

[4] 金世美主编．有机分析教程．北京：高等教育出版社，1992．179－191

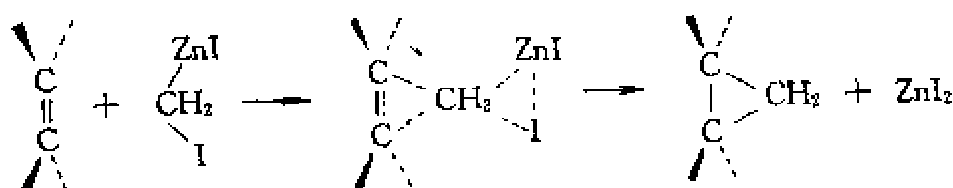
(122) Simmons－Smith 反应

烯烃及其衍生物与二碘甲烷和锌铜偶作用，生成环丙烷及其衍生物的反应，称为 Simmons－Smith 反应[1,2]。



反应所用的锌铜偶可由多种方法制取，例如，用硫酸铜的水溶液与被盐酸活化过的锌反应制备，或在氮气保护下在乙醚中加热锌粉与氯化亚铜制备。

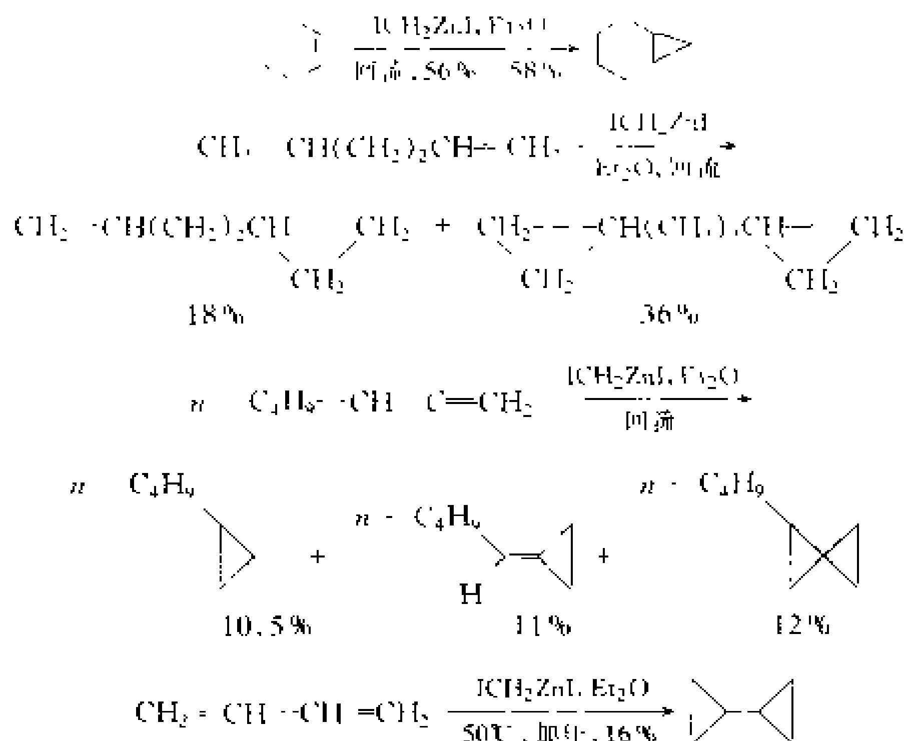
本反应的实际反应试剂可能是有机锌中间体 $(ICH_2)_2Zn \cdot ZnI_2$[3]，但在书写反应式时常用 ICH_2ZnI 表示。反应是立体专一性的顺式加成，一般认为是协同反应机理：



$(ICH_2)_2Zn \cdot ZnI_2$ 分子中的碳原子与碳烯中的相似，表现出高亲电性，但其反应活性不如游离的碳烯。Simmons－Smith 反应的产物比较单纯，没有插入反应等副反应生成的产物。

在试剂的形成及与底物的反应条件方面，本反应与 Grignard 反应十分相似，反应物、溶剂和反应容器必须干燥，最好在惰性气流中进行。溶剂的选择十分重要，甚至影响反应的成败，常用者有乙醚、丁醚、四氢呋喃、二噁烷和乙二醇二甲醚等醚类溶剂。

多种烯类化合物能发生本反应。环烯烃生成桥环烃；孤立二烯烃和累积二烯烃生成一次加成和二次加成产物的混合物；共轭二烯烃发生1,2－加成。例如：



炔类化合物反应时生成重排产物。

本反应的产率与底物的结构有关。例如，当环己烯的 α 位连有羟基时，产率升高(63%)；含有吸电基的 α,β－不饱和醛、酮、酯等生成相应的环丙烷衍生物时，产率较低。反应产率受操作条件的影响亦相当明显，例如，环己烯转化为二环[4.1.0]庚烷的反应，采用在乙醚中加入锌粉和氯化亚铜于氮气流中回流数小时后再加入环己烯和二碘甲烷的方法，产率可提高至92%[4]。

本反应有许多改良和发展[5,6]。例如，经典的Simmons－Smith反应，二碘甲烷以外的二卤甲烷不能发生反应，但若以二乙基锌代替锌铜偶，则使用二氯甲烷或二溴甲烷反应也能顺利进行；用 $RCHI_2$ 或 $ArCHI_2$ 代替 CH_2I_2，结果生成烷基或芳基取代的环丙烷类化合物；用锌银合金代替锌铜偶可提高产率，即使以含吸电基的丙烯酸甲酯为底物，产率亦可高达80%；在超声波作用下，未活化的锌亦能发生反应。

[1] Simmons H E, et al. J Am Chem Soc, 1958, 80:5323;1959,81: 4256

[2] Simmons H E, et al. Organic Reactions Vol 20. New York: John Wiley and Sons Inc, 1973. 1～131

[3] March J. Advanced Organic Chemistry 3rd ed. New York: John Wiley and Sons

Inc, 1985,772～773

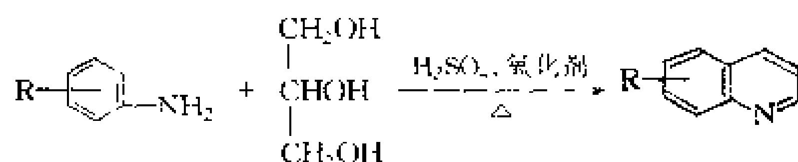
[4] [illegible] R L, et al. [illegible] Chem, 1976, [illegible]

[5] Denis J M, et al. Synthesis, 1972:549

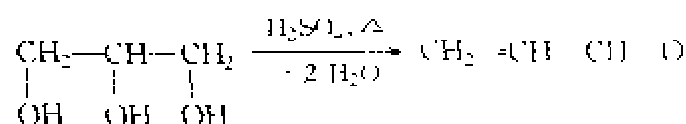
[6] Repič O, et al. Tetrahedron Lett, 1982,23:2729

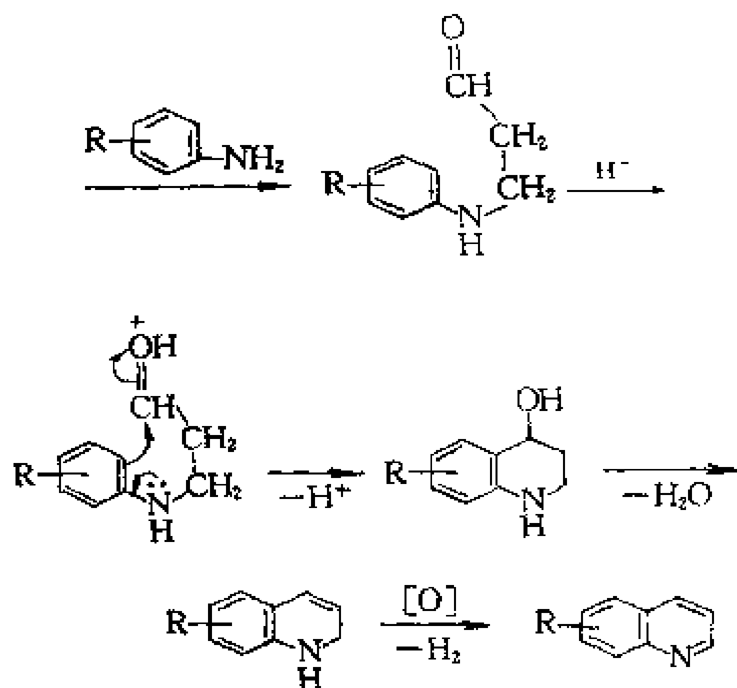
(123) Skraup 合成

芳香族伯胺、甘油、浓硫酸和氧化剂共热生成喹啉类化合物的反应，称为Skraup 合成[1,2]。



反应是一步操作完成的。反应机理可分为四步[3,4]：第一步是硫酸使甘油去水生成丙烯醛；第二步是芳伯胺对丙烯醛进行 Michael 加成，其结果相当于生成 1,2－加成的产物；第三步是酸催化环化和去水，生成二氢喹啉类化合物；第四步是氧化去氢形成喹啉类化合物。



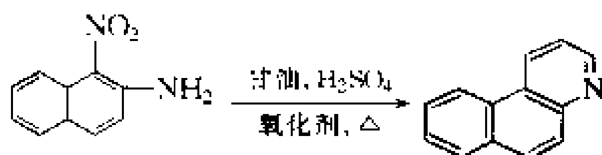


虽然丙烯醛是反应的中间产物，但因它易聚合生成树脂状副产物，不宜直接使用。实际反应是以甘油为原料，所生成的丙烯醛在低浓度时即迅速与芳

伯胺加成，可以抑制聚合。

可使用的氧化剂有硝基化合物、氧化铁、氯化铁、碘、氯化锡和五氧化二砷等。当使用芳香族硝基化合物为氧化剂时，因其还原产物（芳伯胺）参加 Skraup 合成，为避免目标产物的复杂化，最好使用与底物芳伯胺相对应的芳香族硝基化合物。例如，底物是对甲苯胺时，以对硝基甲苯为氧化剂。此外，也可使用其还原产物不参与 Skraup 合成的间硝基苯磺酸或苦味酸等硝基化合物为氧化剂。另外，可用磷酸代替硫酸参加反应。

利用本反应可合成喹啉和多种取代喹啉。采用多种取代苯胺可得到苯环上有取代基的喹啉。邻或对位取代苯胺与甘油反应分别得到 8 或 6 位取代的喹啉；间位取代苯胺得到 5 或 7 位取代的喹啉的混合物，当取代基是甲氧基等活化基团时以后者为主，而取代基是硝基等钝化基团时则以前者占优。使用丙烯醛以外的 α,β - 不饱和醛或酮代替甘油，可获得吡啶环上有取代基的喹啉。2 - 丁烯醛或甲基乙烯基甲酮与苯胺反应，分别生成 2 - 甲基喹啉或 4 - 甲基喹啉；α - 取代的丙烯醛则得到 3 - 取代喹啉。β - 萘胺的取代物参加反应只产生 5，6 - 苯并喹啉的取代物，若其 α 位另有取代基，则在反应时这些基团常被排除。例如：



本合成产率较好。例如，苯胺与甘油合成喹啉，产率为 84% ~ 91%；邻和对氯苯胺分别得到 8 - 和 6 - 氯喹啉，产率是 55% 和 88%。

Skraup 合成为放热反应，可加入水、醋酸、硼酸或硫酸亚铁等化合物使反应缓和，以提高产率。

类似的方法有 Doebner - Miller 反应、Conrad - Limpach 合成和 Friedländer 合成等[5]。

[1] Manske R H, et al. Organic Reactions Vol 7. New York: John Wiley and Sons Inc, 1953. 59 ~ 98

[2] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988. 196

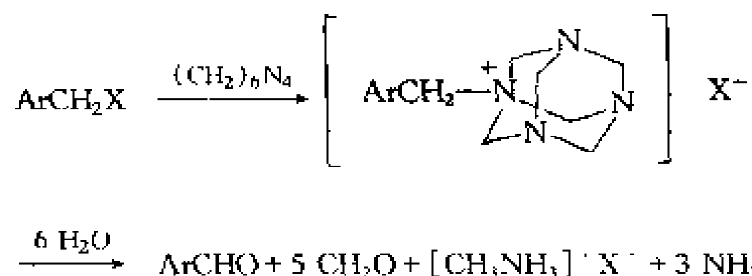
[3] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 679 ~ 682

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw - Hill Inc, 1977. 500 ~ 501

〔5〕 赵雁来等编著. 杂环化学导论. 北京:高等教育出版社,1992. 334~340

(124) Sommelet 醛合成

活泼的苄基型卤代烃与六亚甲基四胺(乌洛托品)在水介质中作用,经过季铵盐、苄基型胺和亚胺,最后水解为芳醛的反应,称为 Sommelet 醛合成[1-3]。

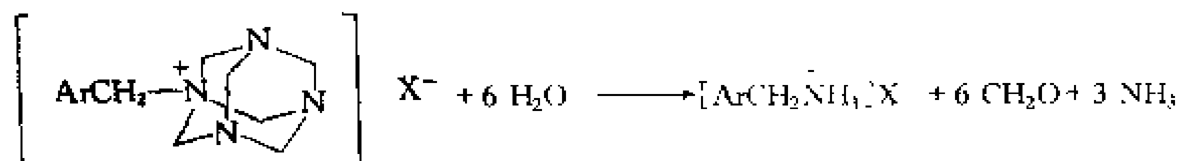


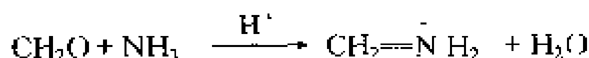
$$\xrightarrow{6\ H_2O} ArCHO + 5\ CH_2O + [CH_3NH_3]^+X^- + 3\ NH_3$$

常用的反应介质为 50%的乙酸或乙醇的水溶液。

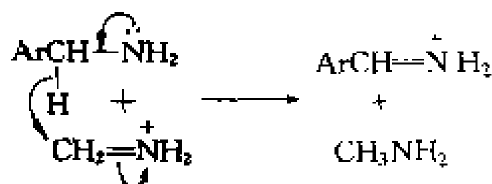
由季铵盐转变为芳醛的过程可表示如下,其中由苄基型胺变为亚胺以及亚胺水解为芳醛的过程是实际上的 Sommelet 反应。

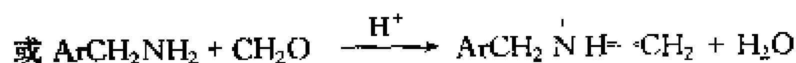
①亚胺的形成:

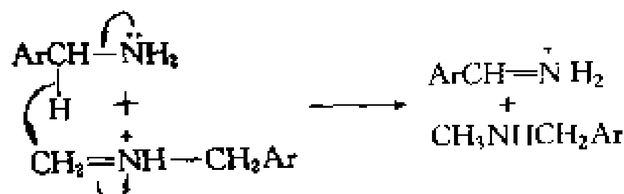












②亚胺的水解:



进行本反应时，一般不需分离出中间产物，将卤代烃和乌洛托品在水溶液中回流就能获得醛。必要时也可先分离出季铵盐或苄基型胺，然后再转变为醛[4,5]。

本反应一般不适用于制备脂肪醛，因在反应条件下脂肪醛易发生聚合，产率很低。但如形成的脂肪醛无 α 一氢原子存在，则不发生聚合，产率较高。

用本反应由苄基型卤代烃制备芳醛的产率在 50%～80%之间。芳环上连有吸电基使反应难以进行，邻位的取代基阻碍反应，故不能由 2，4－或 2，6－二硝基苄氯制备相应的醛。氯甲基苯酚由于其苯环太活泼，常生成复杂的缩合产物。但若苯环上除羟基和氯甲基外还连有吸电基，则可抵消这种作用，故可用本反应制得硝基羟基苯甲醛。杂环和稠环的苄基型卤代烃亦能顺利地发生反应。例如，1－氯甲基萘转化为 1－萘甲醛的产率为 82%；2－氯甲基呋喃以 50%的产率生成 2－呋喃甲醛。

常见的副反应是生成 N－甲基芳甲胺（$ArCH_2NHCH_3$），但可通过使用过量的乌洛托品或将卤代烃滴入乌洛托品溶液中的方法加以抑制。

［1］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 1082～1083

［2］ Angyal S J. Organic Reactions Vol 8. New York: John Wiley and Sons Inc, 1954. 197～217

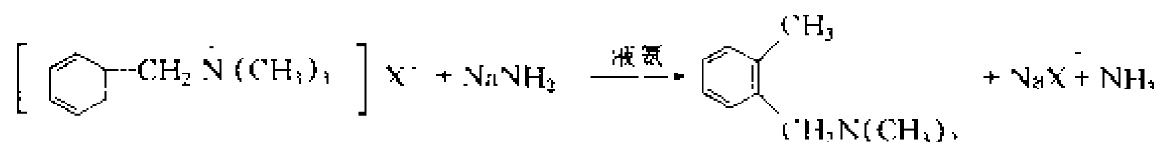
［3］ Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 593～594

［4］ Furniss B S, et al. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th ed. England: Longman Scientific and Technical, 1989. 999～1000

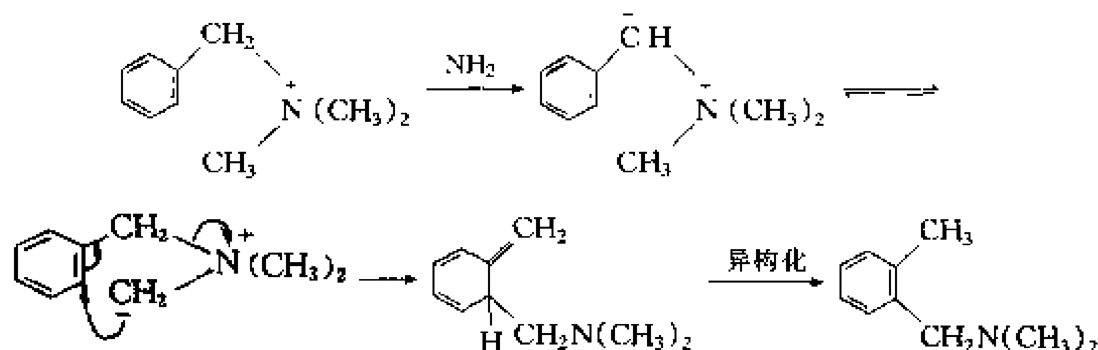
［5］ 同［4］，1002～1004

（125）Sommelet－Hauser 重排

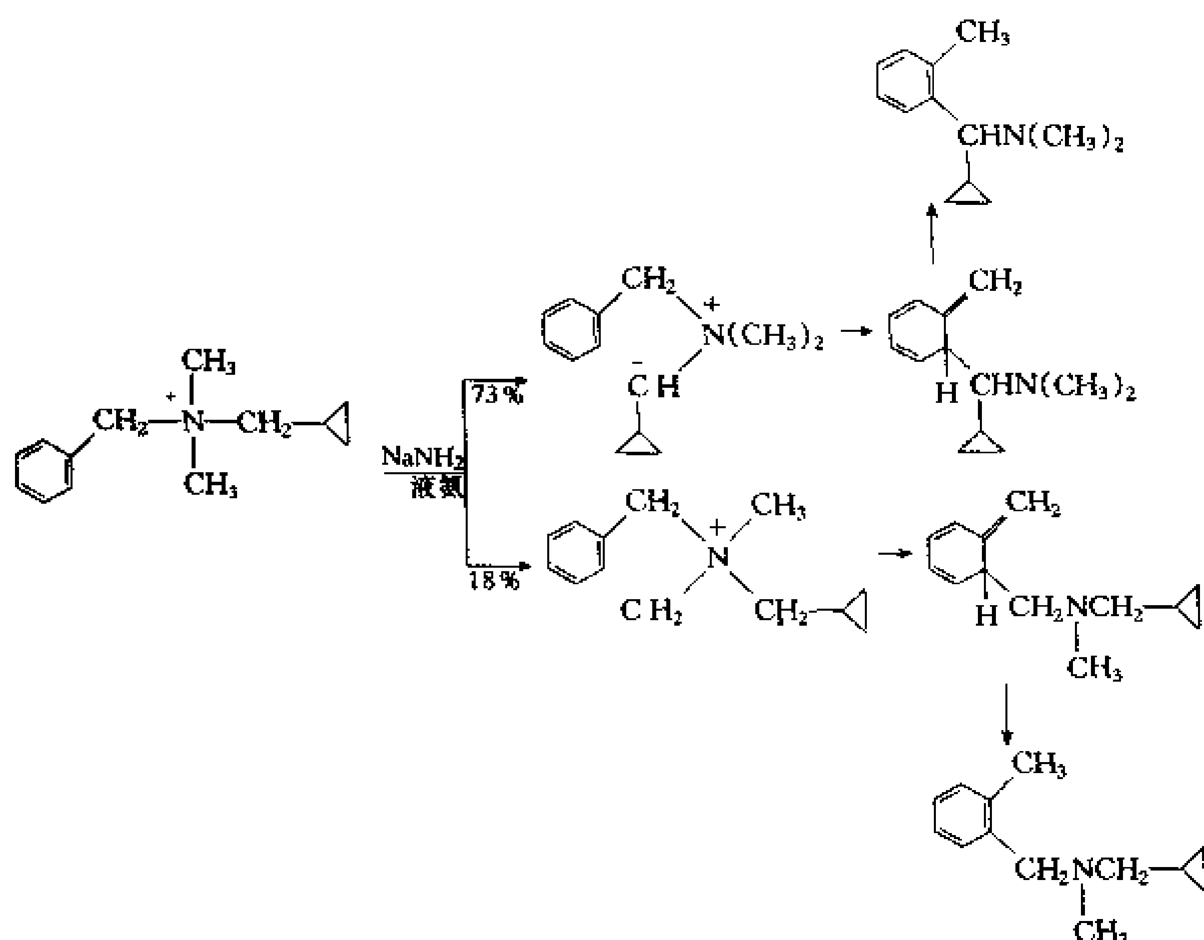
三烷基苄基（或取代苄基）季铵盐在氨基钠（或钾）或苯基锂等强碱作用下发生重排，生成邻烷基苄基（或取代苄基）叔胺的反应，称为 Sommelet－Hauser 重排[1,2]。三甲基苄基季铵盐的重排是其典型例子：



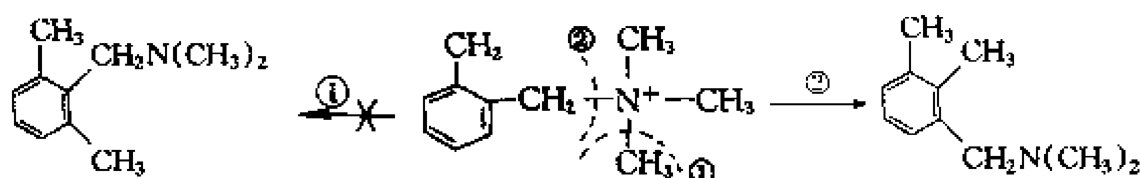
许多实验证实了本反应是［2，3］σ 迁移重排过程，是协同的分子内反应[3]。其反应机理可表示如下：



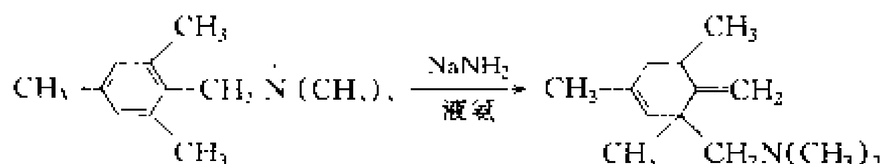
当季铵盐分子中连接氮原子的三个烷基不完全相同时，重排结果获得一个以上的竞争产物[4]。例如：



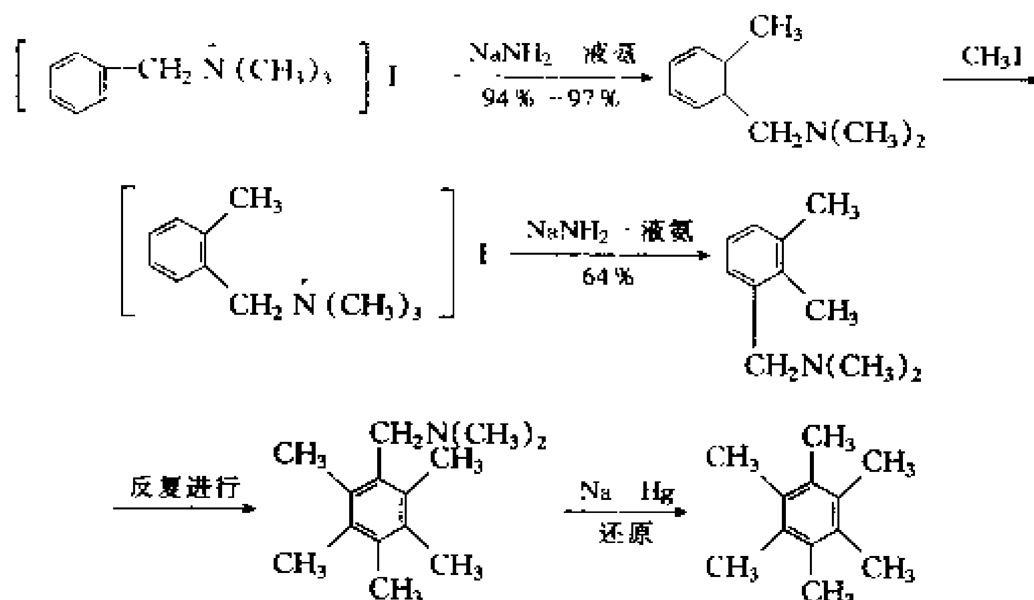
下例可以进一步说明本重排不是按照①式断裂方式（连在氮上的其一烷基离去后连接在邻位）而是按照②式断裂方式（本反应机理）进行重排的。



若重排基团的两个邻位均被占据，则重排反应不能进行到底，而是停留在异构化之前的阶段，因此不能生成正常产物。例如：



本反应可用作在芳环上引入邻位甲基的一种方法。反复进行 N－甲基化和 Sommelet－Hauser 重排，最终可获得六甲基苯。



当重排基团带有一个 α－SR 基时，水解产物为芳醛。利用本法还能制备杂环化合物。锍盐也有类似的反应。

本重排反应产率较高。Stevens 重排是主要的副反应。

［1］ Pine S H. Organic Reactions Vol 18. New York: John Wiley and Sons Inc, 1970. 403～464

［2］ Wittig G. Bull Soc Chim, Fr, 1971:1921

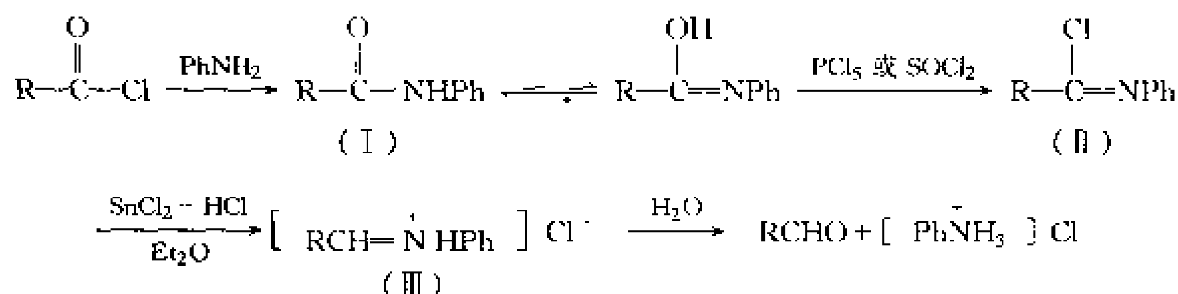
［3］ March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 605～606

［4］ Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley and Sons Inc, 1980. 406～407

（126）Sonn－Müller 醛合成

N－酰基苯胺（Ⅰ）用五氯化磷或氯化亚砜处理得到偕氯代亚胺（Ⅱ）后，经氯化亚锡还原为醛亚胺（Ⅲ），再经水解生成醛的方法，称为 Sonn－Müller 醛合成[1,2]。底物 N－酰基苯胺易由酰氯与苯胺作用获得。中间产物通常不

需分离。反应过程可表示如下[3]：

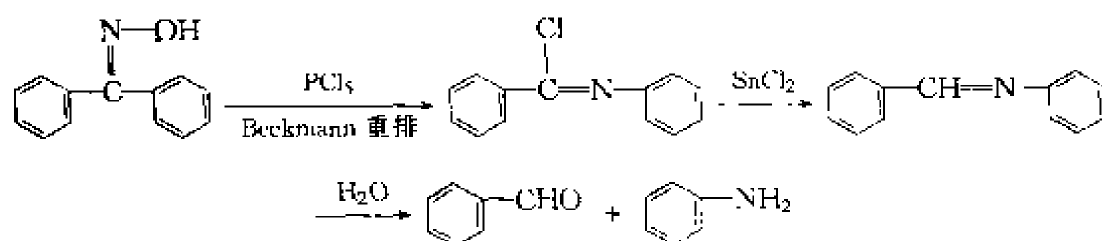


用本法制备芳香醛时产率较高。例如，由邻甲基苯甲酰苯胺合成邻甲基苯甲醛时，总产率为 70%；制备 1－，2－，3－ 和 9－菲甲醛的平均产率为 62%。

因饱和脂肪族偕氯代亚胺不稳定而自动分解，故本反应不能用以合成饱和脂肪醛。杂环酰基苯胺在反应时发生各种副反应，也不宜用本反应制备相应的杂环醛[4,5]。

由 α，β－不饱和酰基苯胺得到的偕氯代亚胺较稳定，可用本反应合成 α，β－不饱和醛，但需用较强的还原剂氯化亚铬代替氯化亚锡才能成功。例如，用该改良操作可获得肉桂醛和 2－己烯醛，产率分别是 92% 和 50%。

Sonn－Müller 醛合成的关键步骤是中间产物偕氯代亚胺的还原，故其它来源的中间产物发生类似的反应也可归入 Sonn－Müller 合成。例如：



本反应与 Stephen 醛合成极为相似。

[1] Sonn A, et al. Ber, 1919, 52: 1929

[2] Mosettig E. Organic Reactions Vol 8. New York: John Wiley and Sons Inc, 1954. 218～257

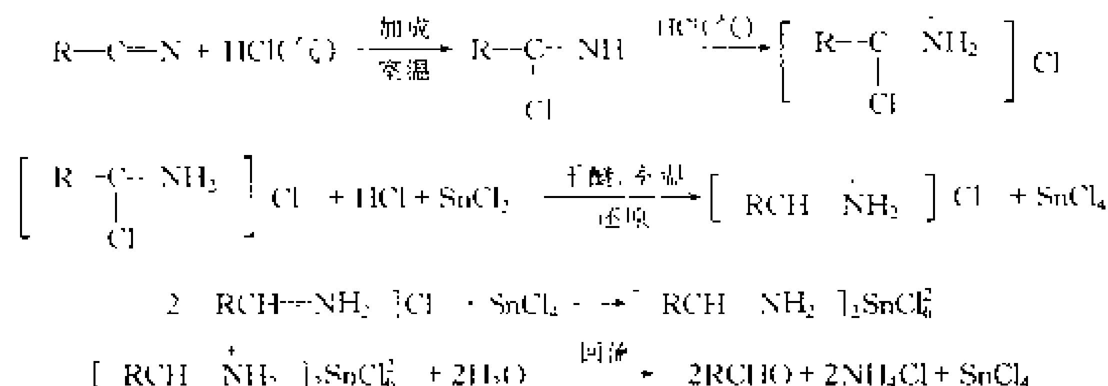
[3] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1978. 644

[4] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Corp, 1961. 823

[5] 乌锡康等. 有机人名反应集　第 2 册. 北京：化学工业出版社，1984. 351～353

(127) Stephen 醛合成

腈与被氯化氢气体饱和的无水氯化亚锡于醚溶液作用，被还原为醛亚胺络盐继而水解为醛的反应，称为 Stephen 醛合成[1,2]。反应过程可表示如下：



$$2[RCH{=}\overset{+}{N}H_2]Cl^- + SnCl_4 \longrightarrow [RCH{=}\overset{+}{N}H_2]_2SnCl_6^{2-}$$

$$[RCH{=}\overset{+}{N}H_2]_2SnCl_6^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{\text{回流}} 2RCHO + 2NH_4Cl + SnCl_4$$

加成和还原是在室温下一步完成的。还原产物醛亚胺盐酸盐与氯化锡生成不溶于乙醚的络盐$[(RCH{=}\overset{+}{N}H_2)_2SnCl_6^{2-}]$，分离出络盐沉淀后，用热水水解即生成醛。

本合成可用于制备芳香醛、不少于六个碳原子的脂肪醛和少数杂环醛[3-5]。制备不少于六个碳原子的脂肪醛时产率高，例如由己腈和辛腈制备己醛和辛醛，产率分别是 95% 和 100%。大部分芳醛产率较好，产率高低常决定于腈的结构。例如，对氰基苯甲酸甲酯和 2－萘甲腈转化为相应的醛时，产率分别是 90% 和 75% 左右；1－萘甲腈、邻甲基苯甲腈和邻硝基苯甲腈转变为相应的醛时产率却很低；2,6－二氯和 2,6－二甲氧基苯甲腈则根本不发生本反应。上述结果难用空间效应解释，因邻氯苯甲腈还原为邻氯苯甲醛的产率几乎定量。α,β－不饱和腈不能用本合成转变为醛。

对本合成曾做过不少改进工作。如绝对无水的氯化亚锡很难溶于氯化氢乙醚溶液中，加入 1.4%～1.5% 的水可提高产率。溴化亚锡代替氯化亚锡有时可取得更好的结果。除乙醚外尚可用甲酸乙酯、乙酸乙酯或乙二醇二甲醚等为溶剂。

本反应与 Sonn－Müller 醛合成极为相似。

[1] Stephen H. J Chem Soc, 1925, 127: 1874

[2] Mosettig E. Organic Reactions Vol 8. New York: John Wiley and Sons Inc, 1954. 218～257

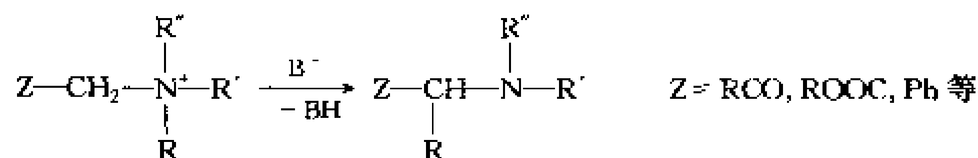
[3] Rappoport H. The Chemistry of the Cyano Group. New York: Interscience Publishers, 1970. 307～340

[4] Furniss B S, et al. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th ed. England: Longman Scientific and Technical, 1989. 594～596

[5] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988. 200～201

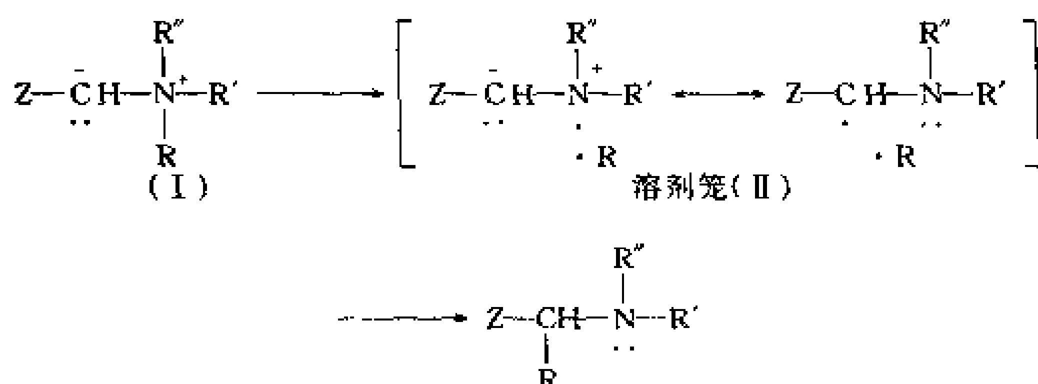
(128) Stevens 重排

在强碱作用下，季铵盐分子中氮原子上的基团，迁移到另一个与氮原子相连的活泼亚甲基的碳原子上而重排为叔胺的反应，称为 Stevens 重排[1~4]。



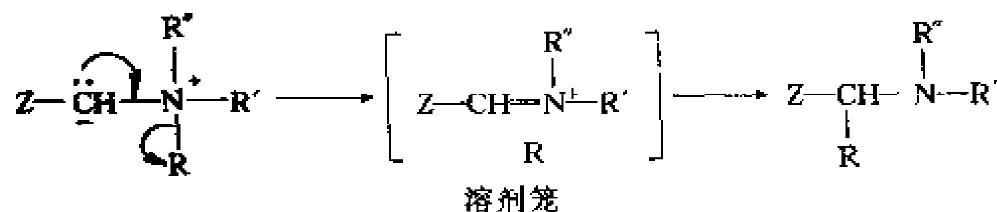
对该反应的机理做过许多研究。交叉实验、^{14}C 同位素标记和迁移基团 R 的构型保持等结果[5,6]，都证明了本反应是分子内重排。第一步是在强碱作用下失去质子生成内𬭩盐(Ⅰ)，此内𬭩盐已被分离出来。后续的反应很可能按以下两种机理进行。

①自由基对机理：

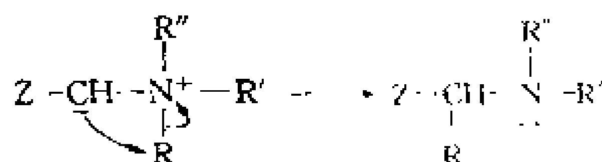


由于溶剂笼的约束，自由基对(Ⅱ)在溶剂笼中迅速再结合以使 R 迁移后保持构型。CIDNP(化学诱导动态核极化)谱实验以及在某些情况下得到少量偶联产物 R—R(由溶剂笼逸出的少量 R·形成)是该机理的有力证据。

②离子对机理：并不是所有的实验事实都与自由基对机理相符，也有可能是与自由基对机理相似的溶剂笼中的离子对机理。



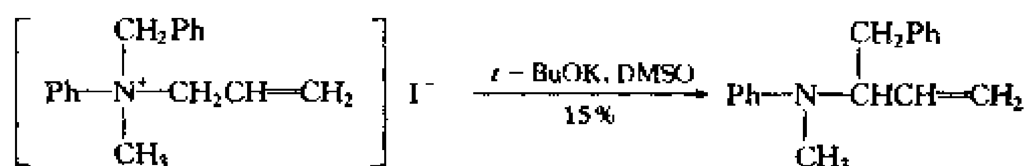
此外，早期曾流行过用亲电迁移的协同机理来解释本重排反应：



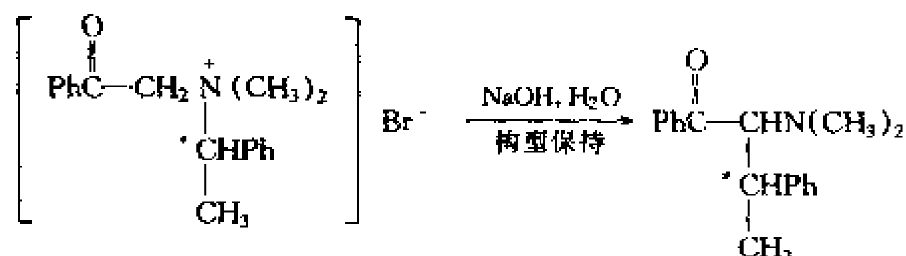
但它无法解释当 R 进行长距离迁移时仍是构型保持，而不是按亲电迁移协同机理本应出现的构型反转或外消旋化的事实。同时，它违反了轨道对称守恒原理对这类协同迁移的立体化学要求：必须伴随 R 的构型反转，构型保持是禁阻的。

吸电基 Z(RCO，ROOC，Ph 等)活化与之相连的亚甲基，使形成的碳负离子稳定化。不含 Z 基的季铵盐虽也能发生反应，但需用更强的碱且产率往往偏低。常见的迁移基团 R 有 $CH_2{=}CHCH_2$，$PhCH_2$，Ph_2CH，$PhC{\equiv}CCH_2$，$PhCOCH_2$ 和烷基。当迁移基团为苄基时，苯环上连有吸电基有利于反应，连有供电基则不利于迁移。

常用的碱有 RONa，t－BuOK，$NaNH_2$ 和 PhLi 等。例如：

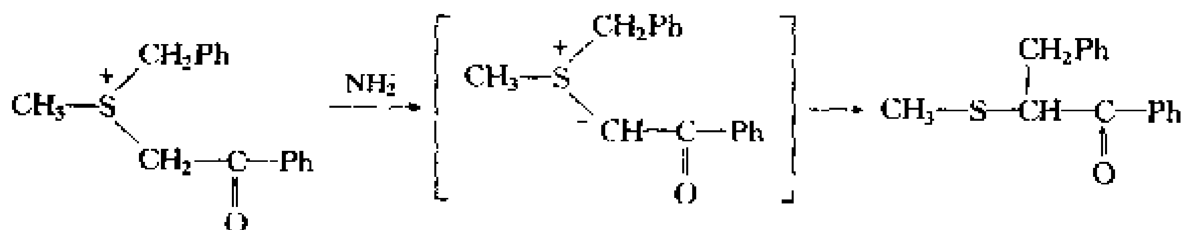


当 Z 为 PhCO 等强吸电基时甚至可使用 NaOH 作为碱。例如：



本重排的主要副反应有 Sommelet－Hauser 重排和 Hofmann 消除。当 Z 为芳基时，前者参与竞争；当某个 R 含有 β－氢原子时，后者为主要副反应。

含 Z 基的锍盐发生的类似重排，往往也称为 Stevens 重排。例如：



鳞盐、钾盐和锑盐也有类似的重排。

[1] 杜汝励. 分子重排反应. 北京：人民教育出版社，1981. 53～55

[2] Stevens T S. J Chem Soc, 1928;3193

[3] Pine S H. Organic Reactions Vol 18. New York: John Wiley and Sons Inc, 1970. 403～464

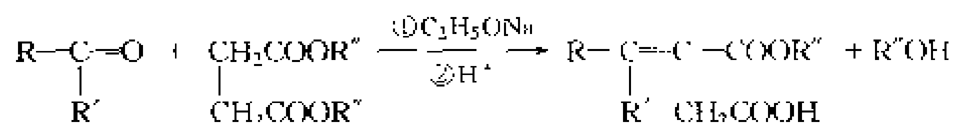
[4] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York:John Wiley and Sons Inc, 1988. 202～203

[5] Pine S H. J Chem Educ, 1971, 48:99～102

[6] March J. Advanced Organic Chemistry 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 992～994

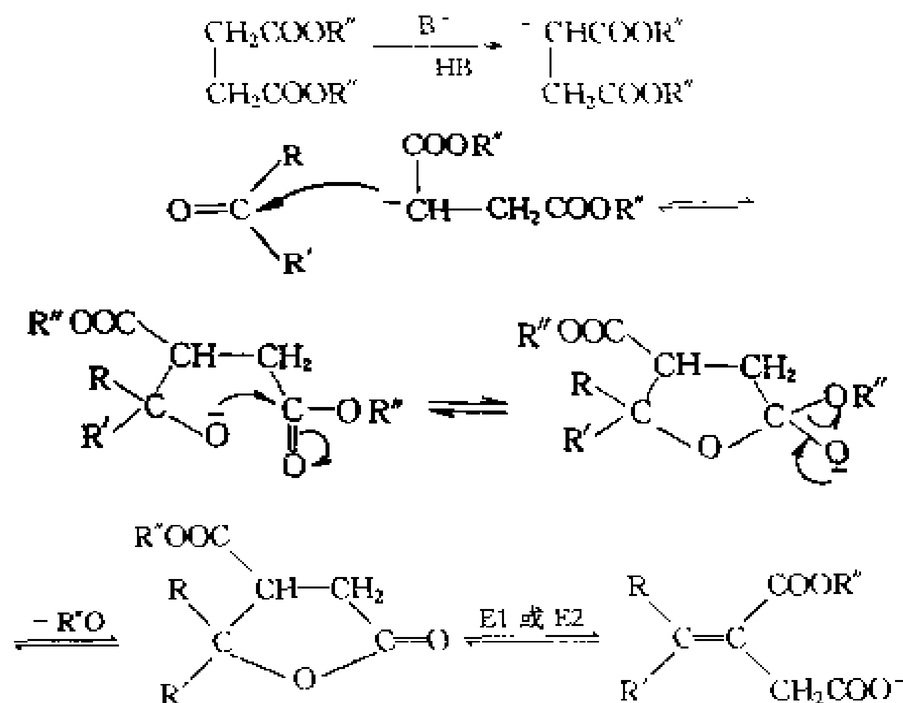
(129) Stobbe 缩合

在强碱存在下，醛、酮与丁二酸酯缩合，生成不饱和二元酸单酯的反应，称为 Stobbe 缩合[1,2]。



R 为烷基或芳基；R′为氢、烷基或芳基；R″为烷基

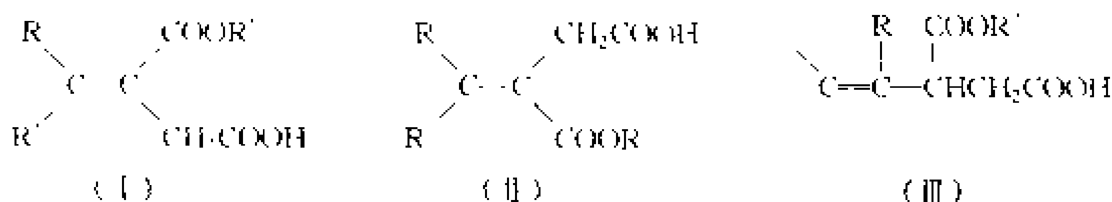
Stobbe 缩合的反应机理如下：首先发生羟醛缩合，随即形成内酯，最后进行 E1 或 E2 消除生成产物[3]。



碱的品种影响缩合效果：甲醇钠的碱性不足；乙醇钠虽有足够的碱性，却增加了氧化还原反应的复杂性；叔丁醇钾无以上缺点且碱性更强，可缩短丁二

酸二乙酯与醛、酮的反应时间并提高产率；有些反应还使用氢化钠等强碱。

参加本缩合反应的羰基组分有脂肪族、脂环族和芳香族的饱和及 α,β-不饱和醛(或酮)，二酮，酮酸酯，氰基酮[1-5]。含 α-氢原子的醛在反应条件下优先发生自身羟醛缩合。无 α-氢原子的脂肪醛和芳醛与丁二酸酯缩合的主产物为烷基或芳基取代的亚甲基丁二酸单酯。酮类的缩合产物取决于酮分子中 R 和 R′的结构：不含 α-氢原子的对称酮只得到一种产物亚烷基丁二酸单酯；不含 α-氢原子的不对称酮一般获得双键位于烷氧羰基 α,β 位的亚烷基丁二酸单酯的两种顺反异构体(Ⅰ)和(Ⅱ)；含 α-氢原子的酮除(Ⅰ)和(Ⅱ)外，还生成双键位于烷氧羰基 β,γ 位的亚烷基丁二酸单酯(Ⅲ)

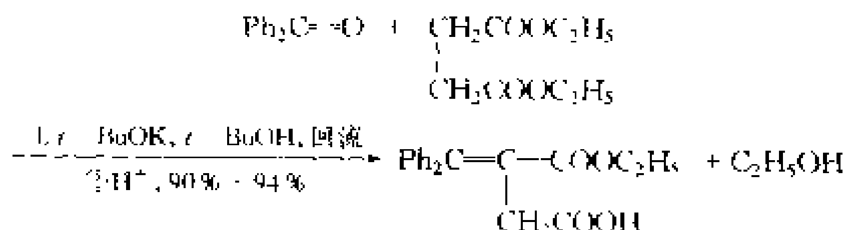


当使用过量的羰基化合物且在较低温度下反应，可获得二亚烷基丁二酸或其衍生物。

参加缩合的另一组分二元酸酯，常用者有丁二酸二甲酯、二乙酯和二叔丁酯。它们与强碱有多种组合。当使用叔丁醇钾与丁二酸二甲酯或二乙酯的组合时，有发生自身缩合作用或还原作用等缺点，改用叔丁醇钾和丁二酸二叔丁酯的组合后，上述副反应可被抑制或完全不发生。然而，由于二叔丁酯的空间效应，妨碍了 Stobbe 缩合的正常进行，不得不延长反应时间。采用氢化钠和丁二酸二叔丁酯(苯作溶剂)的组合，不仅使反应能顺利进行，而且能根据反应中逸出的氢气体积判断反应的进程。

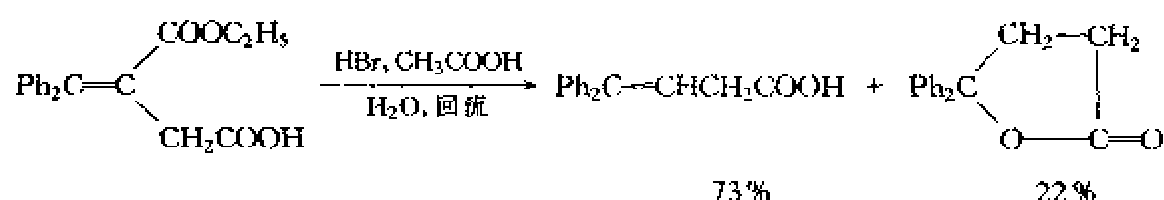
4-氧代庚二酸二乙酯、二乙氧羰甲基醚以及戊二酸二叔丁酯等也可作为本反应的二酯组分参加缩合[6-8]。

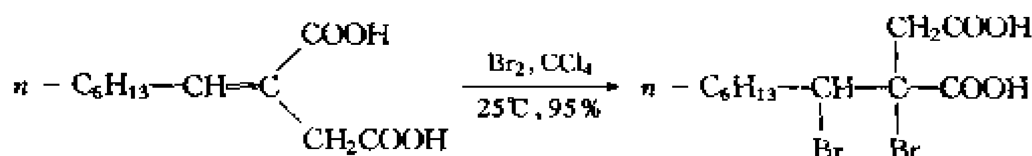
本反应常获得高产率。例如，环己酮与丁二酸二乙酯反应，产率为 84%；即使是高位阻的二芳基酮也能发生本缩合，而在相同条件下二芳基酮却不与亚甲基更活泼的丙二酸酯反应。

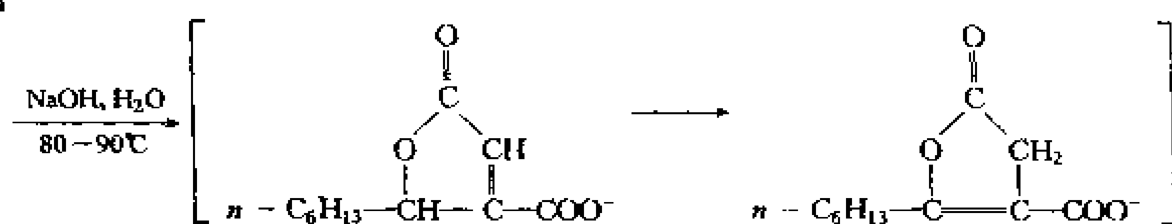


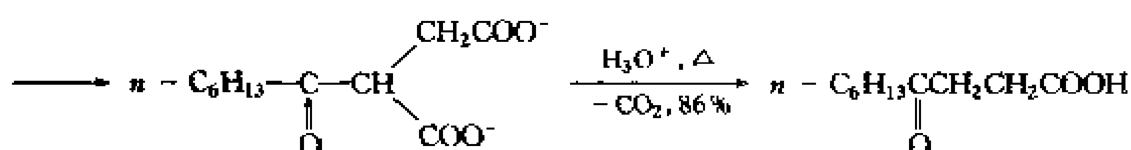
Stobbe 缩合在有机合成中有广泛的应用，缩合产物不饱和二元酸单酯还

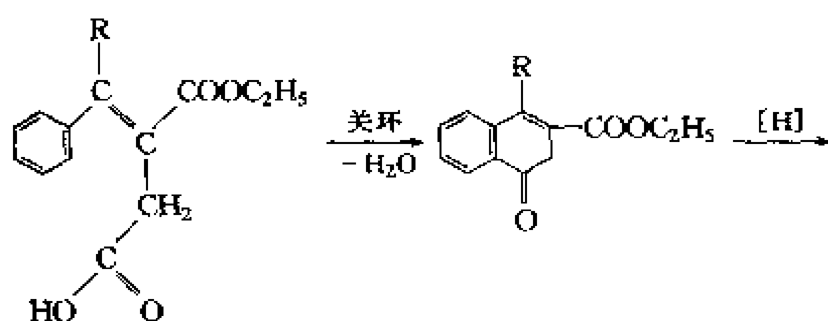
可以进行多种后续的反应。例如，可以脱羧成为 β,γ - 不饱和酸；通过加溴和脱溴可以合成 γ - 酮酸；可以环化为稠环化合物。

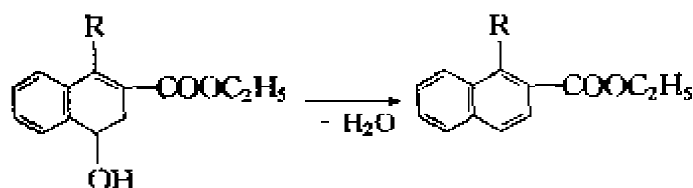












本缩合常见的副反应有 Claisen 缩合、羟醛缩合和 Cannizzaro 反应等。

[1] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis 2nd ed . London: Chapman and Hall, 1978. 233～235

[2] Johnson W S, et al. Organic Reactions Vol 6. New York: John Wiley and Sons Inc, 1951. 1～73

[3] March J. Advanced Organic Chemistry 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985. 835

[4] Fieser L F, et al. Advanced Organic Chemistry. New York: Reinhold Publishing Corp, 1961. 474～475

[5] House H O 著. 现代合成反应. 化文廷等译. 北京: 北京大学出版社, 1985. 526～528

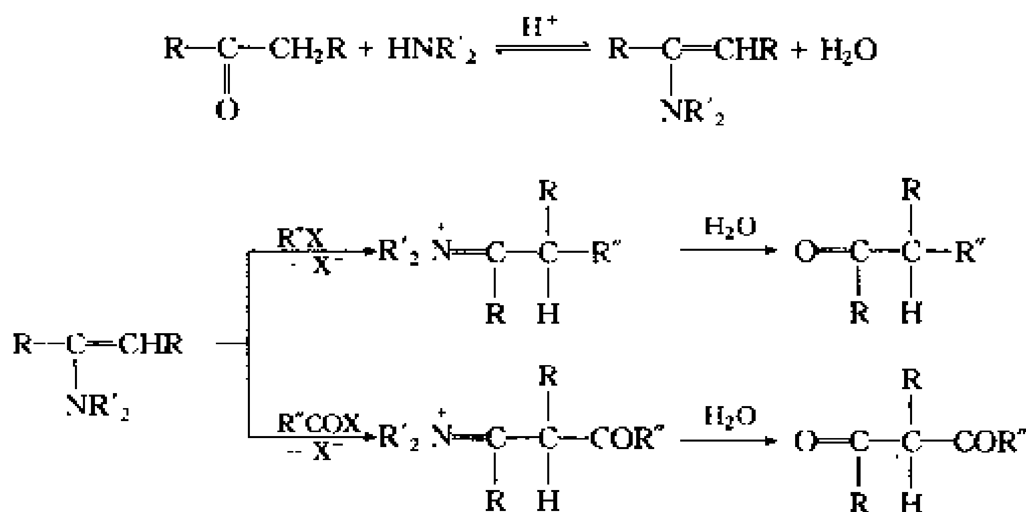
[6] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988. 204～205

[7] Puterbaugh W H. J Org Chem, 1962, 27: 4010

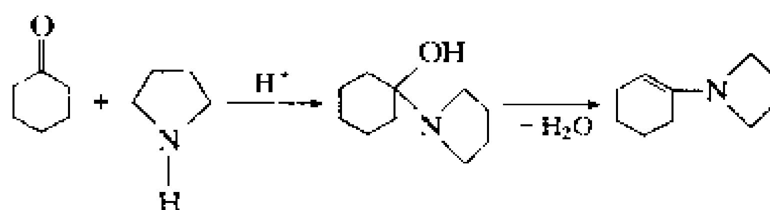
[8] El-Newaiby M F, et al. J Prakt Chem, 1982; 324, 379

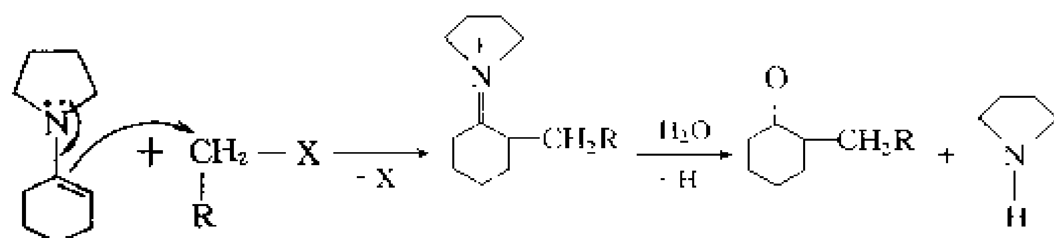
(130) Stork 反应

羰基化合物在对甲苯磺酸、无水氯化钙或碳酸钾等催化剂存在下与仲胺缩合生成烯胺，烯胺与卤代烃或酰卤进行烃基化或酰基化生成取代烯胺，后者再经水解得到 α－烃基或 α－酰基羰基化合物的反应，称为 Stork 反应，也称 Stork 烯胺反应[1-3]。

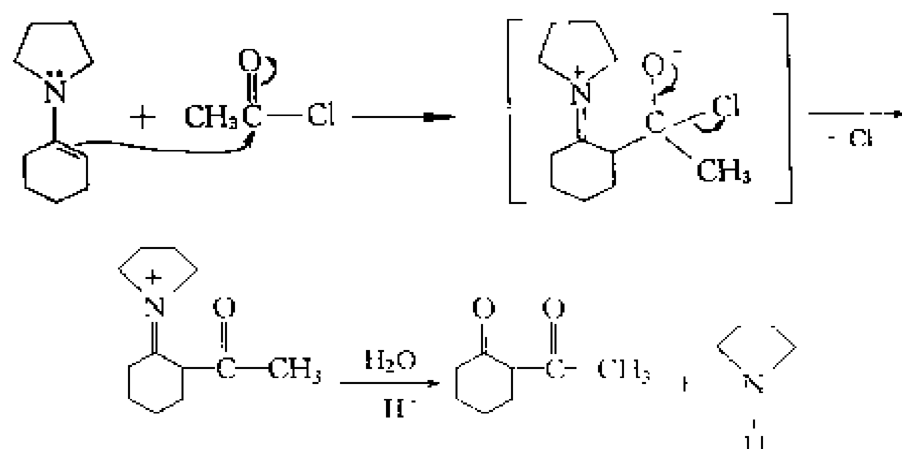


烯胺烃基化的反应机理为 S_N2，其反应结果类似于链烯脂肪碳上进行的烃基化[4]。以环己酮与四氢吡咯生成的烯胺的烃基化为例，其反应机理可表示如下[5,6]：

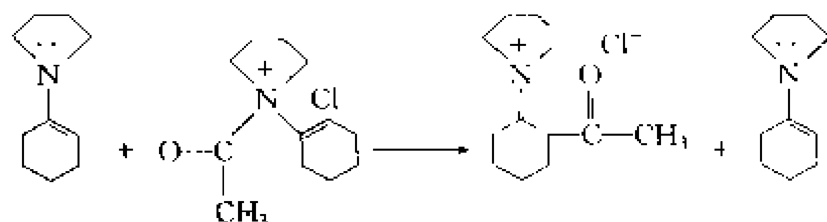




上述烯胺与乙酰氯进行的酰基化，其反应机理可表示如下[5]：



烯胺的酰基化通常发生于碳原子上。虽然也可能发生 N-酰基化，但 N-酰基化产物不稳定，并且其本身也起一种酰基化剂的作用。因此通常可得到高产率的 C-酰基化物[5]。



本反应常以四氢吡咯、六氢吡啶、吗啉、二甲胺、二乙胺等为仲胺来制备烯胺，其中四氢吡咯的活性最大，应用也最多。

由于烯胺烃基化为 S_N2 反应，反应时烃基化剂的构型将发生反转。常用的烃基化剂为烯丙基卤、苄卤、炔丙基卤等活泼的卤代烃，以及 α-卤代酸酯、α,β-不饱和腈、α,β-不饱和酯、α,β-不饱和醛(或酮)和硝基化合物等。

烃基化通常发生于底物取代较少的一侧，而且几乎惟一导致酮的一烃基化。但是，当酮与卤代烃在强碱作用下发生 α 位烃基化时，则难免引入一个以上的烃基。

烯胺的酰基化可用酰卤(多采用高级脂肪羧酸的酰卤，或芳香族羧酸、杂环羧酸的酰卤)或酸酐为酰基化剂。反应在等物质的量的三乙胺存在下进行，

以除去反应生成的卤化氢。由此法合成 β－二酮，一般较碱催化的合成法产率高。例如，环己酮与吗啉形成的烯胺在三乙胺存在下，与丙酰氯在氯仿中反应，再经稀盐酸水解，可得到 85% 产率的 2－丙酰基环己酮[7]。

Stork 反应已广泛应用于有机合成，尤其用于制备环状化合物，如杂环化合物等。

[1] Hickmott P W. Tetrahedron, 1982,38:1975～2050

[2] 同[1],3362～3446

[3] Whitesell J K, et al. Synthesis, 1983: 517～536

[4] March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 540

[5] Solomons T W G. Fundamentals of Organic Chemistry. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986. 777

[6] 吉奇 C D 等著. 有机化学基础. 下册. 武汉化工学院化工系有机化学教研室译. 北京:高等教育出版社,1986. 272

[7] Hickmott P W, et al. J Chem Soc, 1969:592

(131) Strecker 合成

卤代烷与亚硫酸钠(或钾、铵)作用生成烷基磺酸盐的反应，称为 Strecker 合成[1]。

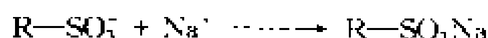


$$RX + Na_2SO_3 \longrightarrow RSO_3Na + NaX$$

本反应为亲核取代，反应中卤代烷分子中的卤原子被－SO_3Na 基取代生成磺酸盐：

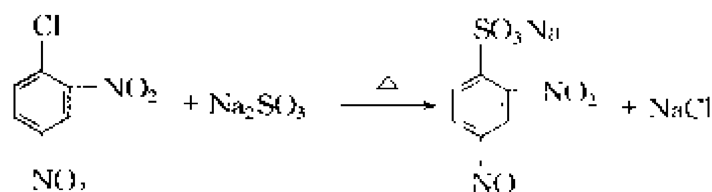


$$RX + SO_3^{2-} \longrightarrow R—SO_3^- + X^-$$



$$R—SO_3^- + Na^+ \longrightarrow R—SO_3Na$$

三种卤代烷中伯卤代烷的产率较高(70%～90%)，仲、叔卤代烷产率较低[2]，一般低于 25%，叔卤代烷在反应中将消除 HX 生成烯烃。卤代烷中又以溴代烷的反应最易进行。卤代烷分子中含有氨基、烷氧基、羰基、羧基时均对反应无影响。氯代芳烃氯原子的邻位或对位具有－NO_2 等吸电基时，由于氯原子被活化也能发生此反应[3]：



本反应的一般操作为将底物与过量的亚硫酸盐浓水溶液共热。但对于相对分子质量较大的底物则需较高的反应温度和较长的反应时间，而且需在高压釜中进行。加入少量碘化钾可以加速反应。脂肪族磺酸如十二、十四、十六、十八烷基磺酸用本反应制备时可得到60%～70%的产率。

卤代醇、卤代酮、卤代酸以及苄卤等也可发生此反应。例如：



Strecker合成可作为在有机物分子中引入磺酸基的一种方法。例如：



当亚硫酸钠过量时还可得到二磺酸钠。

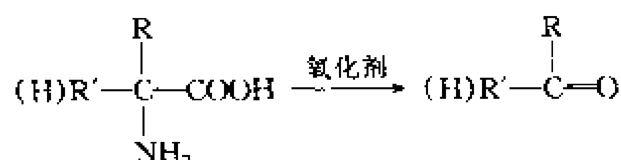
[1] 黄宪等编著. 有机合成化学. 北京:化学工业出版社,1983. 684

[2] Oliver J E, et al. Synthesis, 1975: 321

[3] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海:上海科学技术出版社, 1984. 573－574

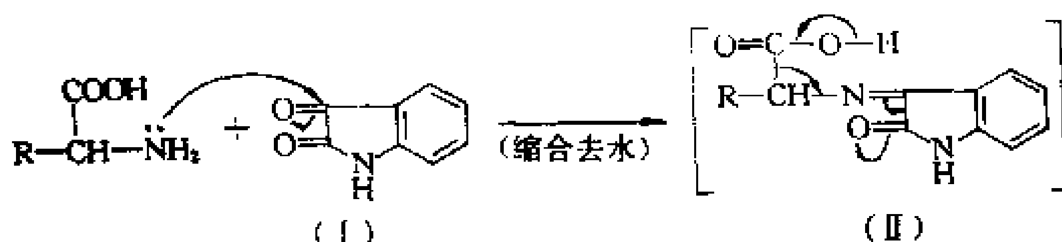
(132) Strecker降解

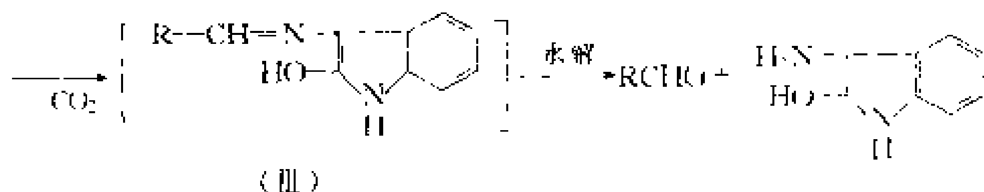
α－氨基酸在氧化剂作用下脱氨基和脱羧基生成减少一个碳原子的醛或酮的反应，称为Strecker降解，也称为Strecker氧化脱氨基反应[1,2]。



本反应可在水、含水甘油或含水吡啶中进行。常用的氧化剂为二酮(如靛红)、三酮、α－酮醛、α－酮酸、过氧酸、NBS,以及臭氧、过氧化氢、过硫酸盐、氧化银、次卤酸盐、有机过氧酸等[3]。

在不同氧化剂作用下可有不同的反应机理。当用靛红为氧化剂时，其可能机理为靛红(Ⅰ)首先与α－氨基酸生成亚氨基酸(Ⅱ)，后者脱羧得到亚胺(Ⅲ)，亚胺再经水解生成醛[3,4]：





α－氨基酸与茚三酮(苯并环三酮戊烷)共热，除该氨基酸发生氧化脱氨基反应降解为醛或酮外，同时还生成蓝紫色化合物(茚三酮显色反应)，因而可用于 α－氨基酸的定性与定量检定[5,6]。

[1] Schönberg A, et al. Chem Rev, 1952, 50:261

[2] Akerfeldt S. Arch Chem, 1954, 7:75

[3] 俞凌翀. 有机化学中的人名反应. 北京:科学出版社,1984. 487～488

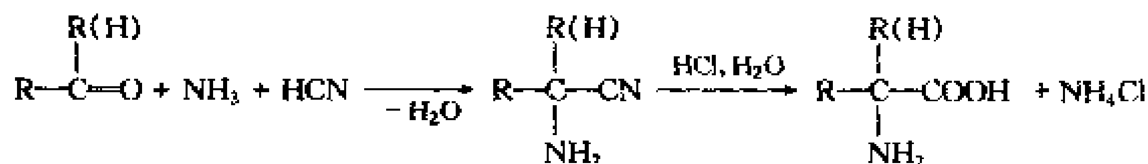
[4] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第 2 版. 上海:上海科学技术出版社, 1984. 571

[5] Finar I L. Organic Chemistry Vol 2. 5th ed. Longman, 1973. 645

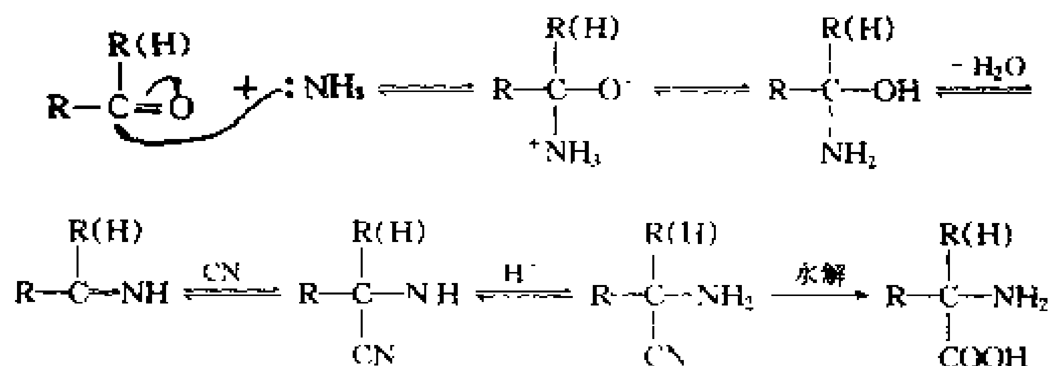
[6] 同[5], 654

(133) Strecker α－氨基酸合成

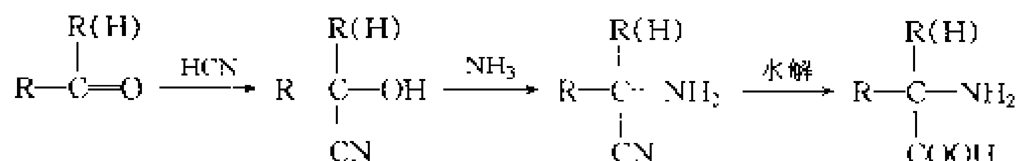
醛或酮在氨存在下与无水氰化氢加成生成 α－氨基腈，后者再经酸或碱水解生成 α－氨基酸的反应称为 Strecker α－氨基酸合成。



反应机理尚无定论。一种观点认为氨先与羰基发生加成、消除得到亚胺，后者再与 HCN 加成[1]、然后水解：

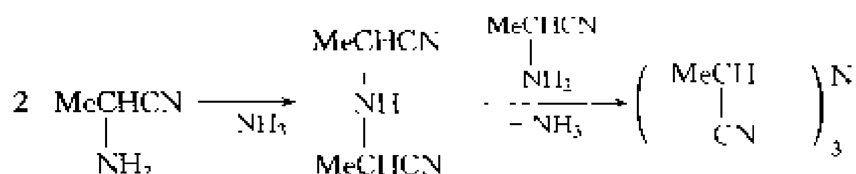


另一种观点认为氰化氢先与羰基加成生成羟腈，然后再发生羟腈中的羟基被氨基取代的亲核取代反应[2,3]：



本反应是实验室及工业上合成 α-氨基酸的一种简易的方法。脂肪族、脂环族及芳香族的醛或酮均可发生此反应。如果用胺代替氨，则可得到 N-取代的 α-氨基酸。

该反应的缺点是氰化氢有剧毒。其副反应是生成二(氰甲基)胺及三(氰甲基)胺，以及与其相应的羧酸衍生物。例如：

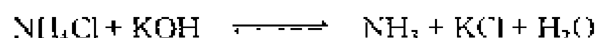


Tiemann 改进法是改变本反应的加料顺序，先加入氰化氢生成羟腈，然后经氨解、水解得到 α-氨基酸[4]。它使产率得以提高。

Zelinsky-Stadnikoff 改进法是将醛或酮与 NH_4Cl-KCN 水溶液作用生成 α-氨基腈，然后水解得到 α-氨基酸[5]。它使操作更为简便。该改进法的 KCN 和 NH_4Cl 发生下列反应生成 HCN 和 NH_3：



$$KCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + KOH$$



$$NH_4Cl + KOH \rightleftharpoons NH_3 + KCl + H_2O$$

[1] Solomons T W G. Fundamentals of Organic Chemistry. 2nd ed. New York: Wiley & Sons Inc, 1986. 862

[2] Walia A S, et al. Chem Lett, 1974:1005

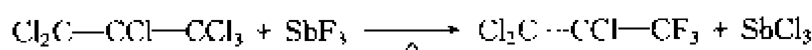
[3] Stanley J W, et al. J Org Chem, 1972, 37:3746

[4] Tiemann F. Ber, 1880, 13:381

[5] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海:上海科学技术出版社, 1984. 576

(134) Swarts 反应

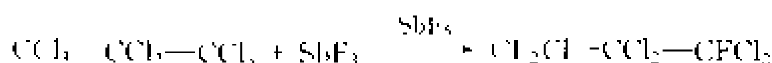
有机多卤化物与氟化试剂(如三氟化锑、氟化锌、氟化汞、二氟化钴、三氟化砷等无机氟化物)共热发生卤素交换，底物分子中原有的卤原子被氟原子部分或全部置换生成氟化物的反应，称为 Swarts 反应[1,2]。例如：



$$Cl_2C{=}CCl{-}CCl_3 + SbF_3 \xrightarrow{\triangle} Cl_2C{=}CCl{-}CF_3 + SbCl_3$$



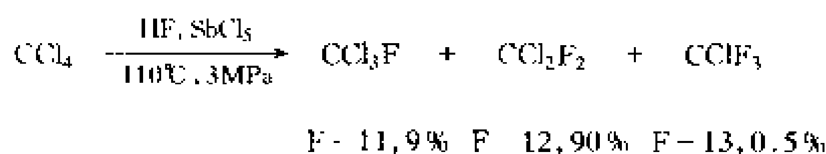
本反应是制备氟化物的间接方法。SbF_5 或 $SbCl_5$ 可作为催化剂。氟交换的难易取决于有机多卤化物及所用氟化试剂的性质。通常,碳原子上连接的卤原子越多越易发生氟交换,例如:

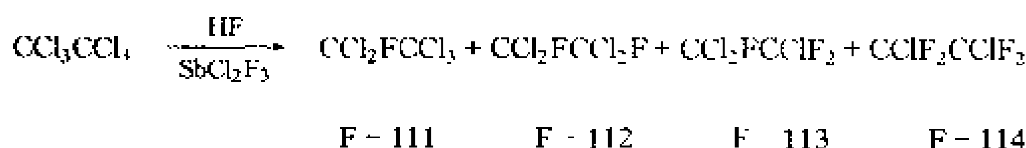


碳原子上连有两个或三个卤原子时,使用 CoF_3 可得到最佳产率的氟化物[3]。碳原子上仅连有一个卤原子时很少发生此反应,但酰氯、烯丙基氯等活泼的氯化物也容易被氟化。碘和溴比氯容易被置换,但由于它们(尤其是碘化物)同时发生分解反应,故产量很低[2]。

本反应的特点是,通常情况下氟交换难以进行完全。

工业上制备氟化物,例如制备致冷剂氟利昂(Freon),常用无水氟化氢在锑化物存在下使多氯代烷中的氯逐步被氟取代[4]:





[1] Stephens R, et al. Quart Rev, 1962, 16:44~70

[2] Herne A L. Organic Reactions Vol 2. New York: John Wiley & Sons Inc, 1946. 49~93

[3] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 173

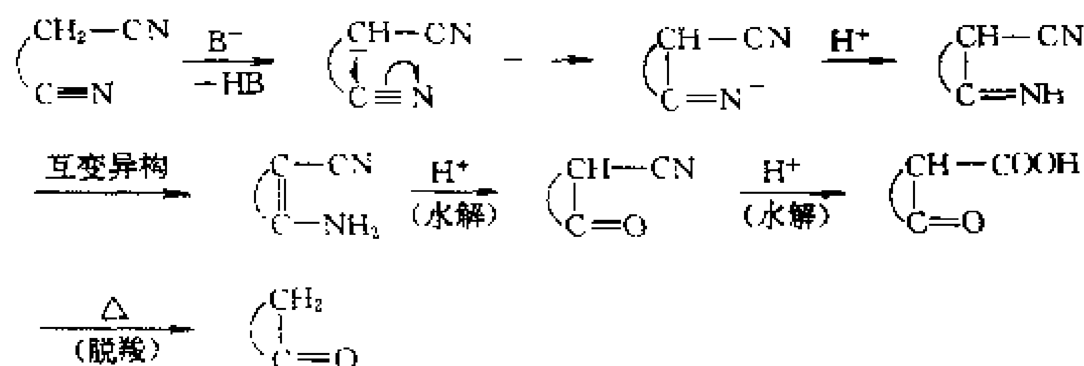
[4] 胡宏纹主编. 有机化学. 上册. 第2版. 北京:高等教育出版社, 1990. 110

(135) Thorpe - Ziegler 环化反应

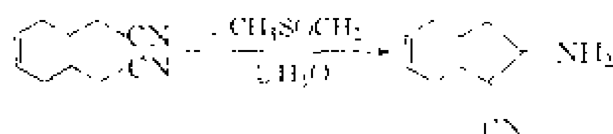
用强碱处理长碳链的 α,ω-二腈的醚溶液生成环酮的反应,称为 Thorpe-Ziegler 环化反应[1],亦称 Ziegler 脂环酮合成法。



本反应是分子内的 Thorpe 反应,类似于 Dieckmann 酯缩合反应(见 Dieckmann 缩合词条),其反应机理可能如下[2,3]:



由于烯胺比亚胺稳定，故认为生成的亚胺经互变异构转变为烯胺（亦有人认为环化的最初产物即是烯胺）。烯胺经水解生成 α-氰酮，后者再进一步水解、脱羧得到产物。从一些反应中可以得到烯胺（无论是直接得到或经互变异构得到），可作为反应机理经过烯胺的例证。例如：



但也有人认为由亚胺经水解、脱羧也可得到环酮。

反应中所用强碱是一种缩合剂，通常用叔胺锂（如 N-烷基苯胺锂，碱性强且在醚中溶解性好）、乙醇钠等。溶剂通常用乙醚、二正丙醚和二异丙醚。反应是在用醚高度稀释的溶液中进行的，即将 α,ω-二腈的稀醚溶液慢慢加入到很稀的含有缩合剂的醚溶液中进行反应，以降低分子间的相互作用，而促进分子内的环化。当 α,ω-二腈的碳原子数不同时，环酮的产率不同。其中 C_5-C_8 的二腈产率最高，约在 90% 以上，C_9-C_{13} 者产率极低，约在 15% 以下，$C_{14}-C_{33}$ 者产率为 60%～85%，因此可利用此反应合成 C_5-C_8 和 $C_{14}-C_{33}$ 的环酮。几种不同环化反应的环大小与产率的关系见下表[5]。

环的元数	产率/%							
	Thorpe－Ziegler		Dieckmann		偶姻缩合		Ruzicka[5]	
5		(98)	(74～81)				45(钙盐)、(15)(钍盐)	
6	95	(95)		(76)	58		50	(70)
7	96	(94)	47		52		35	(50)
8	89	(93)	15		36		5	(20)
9	0	(2)	0		38	(9)		
10	0	(1)	0		52	(45)		
11	2	(0.5)	0.5		53			

	Lactone	Ziegler	Dieckmann	[illegible]	[illegible]	Ruzicka
12		(50)	0.5	[illegible]	[illegible]	
13	14	(15)	24	[illegible]	[illegible]	
14	57	(60)	32		85	[illegible]

注:括号内、外数字是取自不同的参考文献

[1] Schaefer J P, et al. Organic Reactions Vol 15. New York: John Wiley & Sons Inc. 1967. 1－203

[2] March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977. 873

[3] Mundy B P. Concepts of Organic Synthesis. New York: Marcel Dekker Inc, 1979. 55

[4] Bloomfield J J, et al. Tetrahedron Lett, 1964; 2273

[5] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海:上海科学技术出版社, 1984 296和464

[6] Blatt A H. Organic Syntheses Coll Vol Ⅱ. N Y: Queens College, Flushing, 1943. 116

[7] Wade R, et al. J Am Chem Soc, 1957, 79: 648

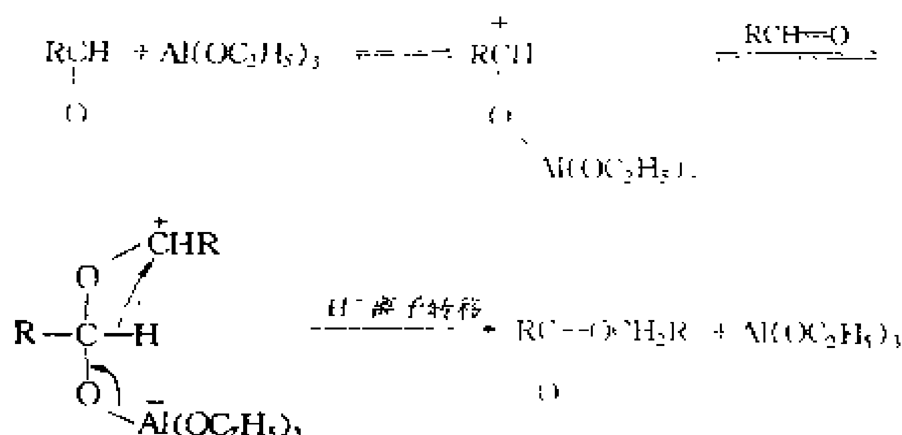
[8] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall Ltd, 1978. 557

(136) Tischenko 反应

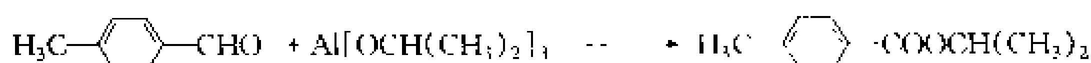
两分子醛在金属醇化物(ROM)催化下发生歧化生成酯的反应,称为 Tischenko 反应[1]:



反应机理尚不十分清楚,可能包括氢负离子转移[2]:

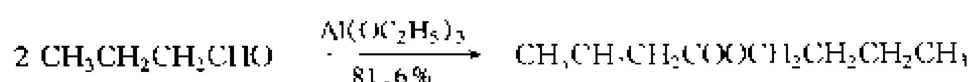


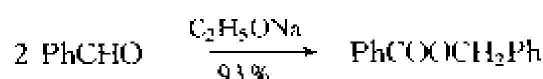
底物为脂肪醛和芳香醛，且有无 α－氢原子均可，但大都应用于无 α－氢原子的醛。反应需无水，因为水的存在会促进羟醛缩合反应。$C_2 \sim C_8$ 醛生成酯的产率一般为 69%～100%[1]。金属醇化物为醇钠（如乙醇钠）、醇铝（如乙醇铝、异丙醇铝）和醇镁（如乙醇镁）等。其中以醇铝最常用，用量只有百分之几摩尔。强碱性催化剂如 RONa 生成羟醛缩合产物[3]，中等碱性催化剂如 $Mg(OC_2H_5)_2$ 或 $Ca(OC_2H_5)_2$ 则优先生成简单酯而导致生成二聚二醇酯（$RCH_2CH(OH)CHRCH_2OCOCH_2R$）[4]。用异丙醇铝为催化剂时，会生成异丙酯[5]，例如：

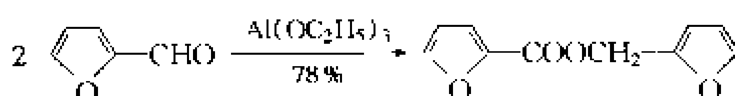


另外，Tischenko 反应亦可被硼酸催化[3]。此反应通常在惰性溶剂或无溶剂条件下进行。

本反应的条件一般较温和，且产率较好，故在有机合成中常被采用。例如：







与 Cannizzaro 反应相似，也能发生交叉 Tischenko 反应。

[1] Lin J, et al. J Am Chem Soc, 1952, 74:5133

[2] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973.221

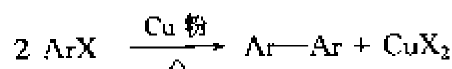
[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977. 1140

[4] Sandler S R, et al. Organic Functional Group Preparations Vol 1. 2nd ed. New York: Academic Press Inc, 1983.305

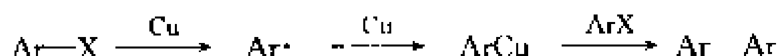
[5] Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980. 412～413

(137) Ullmann 反应

芳卤化合物与铜粉共热生成联芳基化合物的反应，称为 Ullmann 反应[1]。



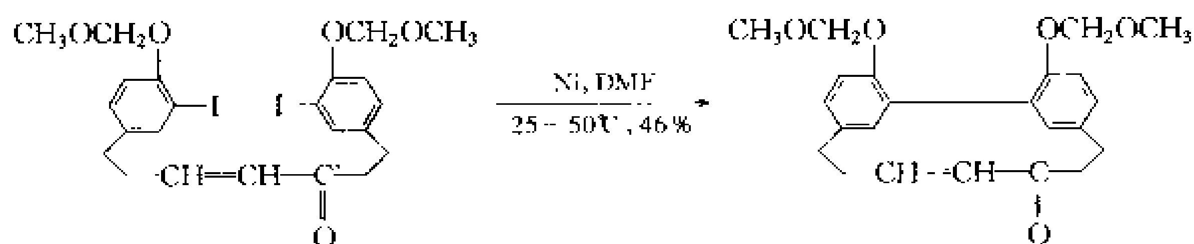
反应机理尚未完全确定，其可能机理如下[2]：



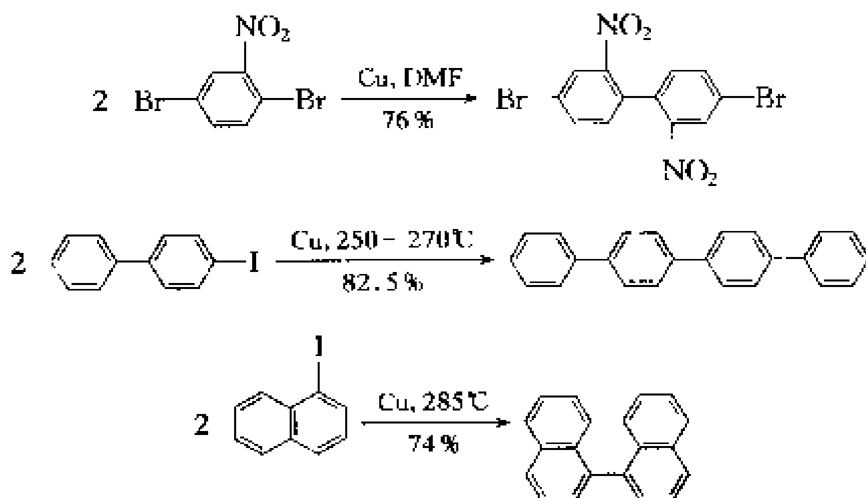
反应中芳卤化合物的活性次序是 ArI＞ArBr＞ArCl。碘化物最活泼也最常使用，氯化物和溴化物较难反应，环上需有吸电基（如硝基），反应才较易进行。芳环上所连接的取代基及其位置不同，对反应活性的影响不同：①芳环上连有吸电基如$—NO_2$和—CN时促进反应[2]（$—NO_2$只处于卤原子邻位有强活化作用[3]，邻和/或对位有活化作用[4]）；②—R和—OR在环上任何位置均活化反应[3]；③环上连有—OH，$—NH_2$，$—NR_2$，—NHR和—NHCOR时抑制反应[3]；④环上连有—COOH（非—COOR），$—SO_2NH_2$和类似基团时，因引起副反应而使反应失败[3]；⑤当环上卤原子的两个邻位之一连有体积很大的基团时，因产生空间效应而影响反应的进行，可能生成异构的产物。

卤化物的熔点过高或反应过于激烈时，可在溶剂中进行。常用的溶剂有苯、甲苯、硝基苯或二甲基甲酰胺等，其中以后者为佳，且产率较高[4]。

反应中所用缩合剂，最常用者为铜、铜－青铜，有时亦采用叔丁醇亚铜（Me_3COCu）[5]。近年来发现可用镍代替铜[6]，例如：

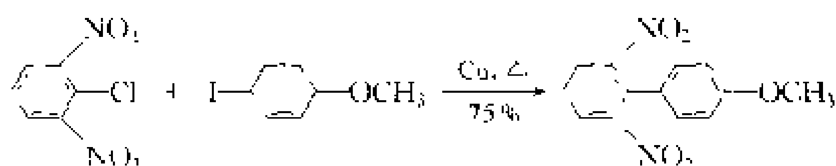


本反应主要用于制备联芳基类化合物，例如：

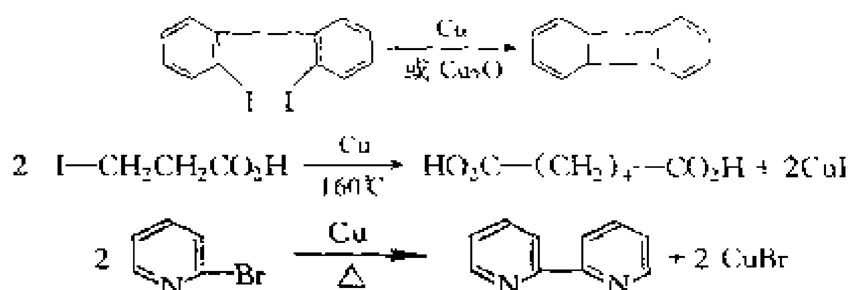


若两个芳卤化合物不同时，虽可能生成三种不同产物，但采用两种活性相差较

大的卤化物进行反应，如其一为氯化物或溴化物，其二为碘化物，则仍可得到一种产物。例如：



另外，本反应亦可在芳卤化合物的分子内以及脂肪族卤化物和卤代含氮杂环化合物的分子间发生。例如：



[1] Fanta P E. Chem Rew, 1964, 64: 613

[2] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1981. 991

[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977. 606～607

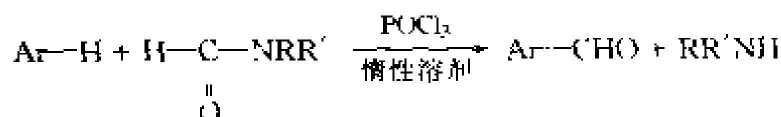
[4] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 782

[5] Cornforth J, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1979: 294

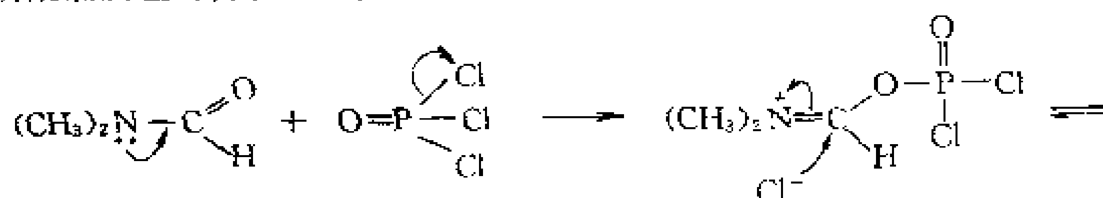
[6] Semmelhack M, et al. J Am Chem Soc, 1981, 103: 6460

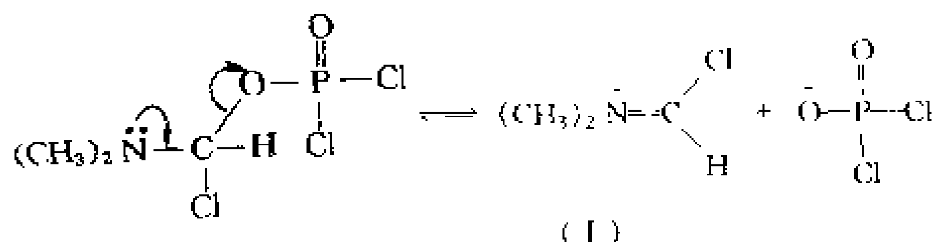
(138) Vilsmeier 反应

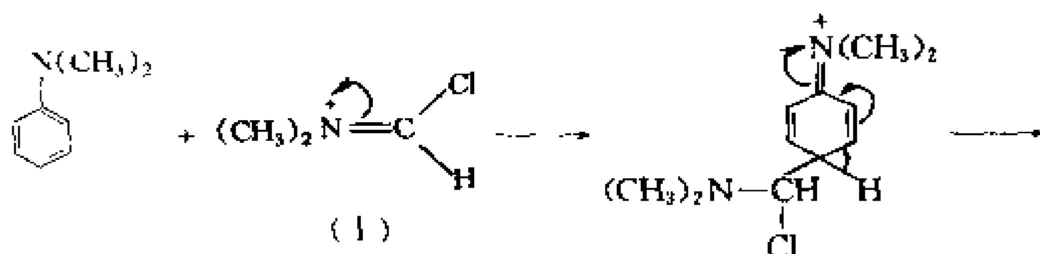
含有活泼芳环的芳香族化合物与二取代甲酰胺和磷酰氯作用，在芳环上发生甲酰化的反应称为 Vilsmeier 反应，亦称 Vilsmeier－Haack 反应[1～4]。

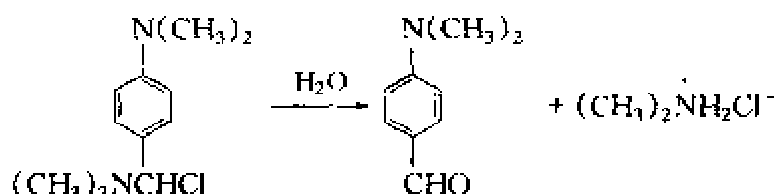


在反应中，二取代甲酰胺首先与磷酰氯作用生成络合物(Ⅰ)(亦称 Vilsmeier 络合物，它可能是亲电的实体)，它进攻芳环生成邻或对位取代物，后者不稳定，水解生成产物。例如，N, N－二甲基苯胺与 N, N－二甲基甲酰胺和磷酰氯反应时，其机理可能如下[5]：



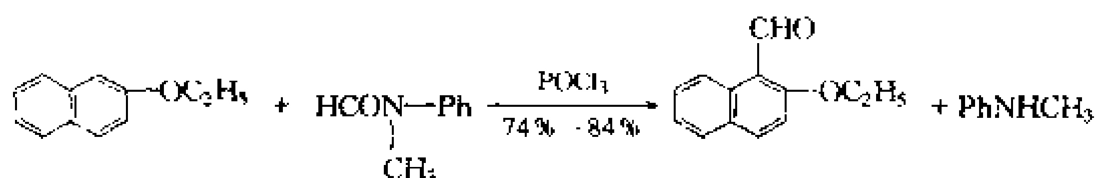


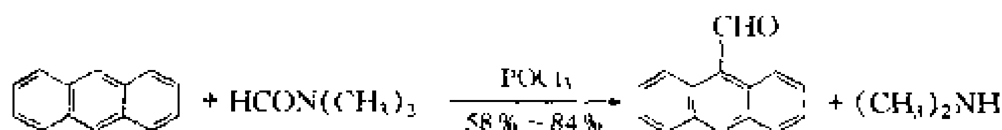


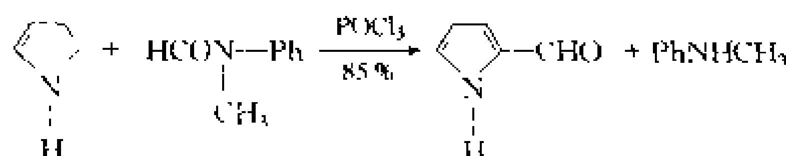


反应底物主要有：比苯更活泼的芳烃如蒽、薁和二茂铁等(苯、萘和菲对此反应不活泼)；N，N－二取代苯胺、酚、酚醚等；芳香杂环化合物如吡咯、吲哚、吡啶、噻吩、9－氮杂芴等；烯烃以及缩醛和缩酮等。二取代甲酰胺最常用者为N－甲基甲酰苯胺，其次为N，N－二甲基甲酰胺，甲酰哌啶亦可使用。除二取代甲酰胺外，某些芳烷基和二烷基取代酰胺亦被采用，以制备某些芳香酮和杂环酮(此为Vilsmeier反应的改进方法)。另外，在某些情况下，特别是在工业上，可用光气代替磷酰氯。反应中常用的溶剂是苯、氯苯、邻二氯苯或过量的二甲基甲酰胺。

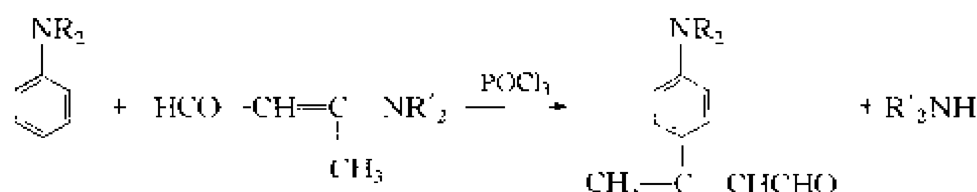
本反应常用于活泼芳环的甲酰化。例如：







当利用酰胺的插烯体时，反应顺利进行而生成不饱和醛：



本反应已被工业上所采用，尤其是对活泼的杂环化合物的甲酰化特别有用，但由于生成大量的磷酸等副产物而受到一定限制。

[1] March J. Advanced Organic Chemistry, 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977. 493～494

[2] 同[1]，547

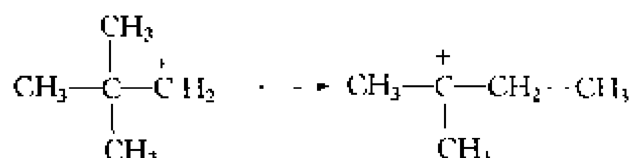
[3] Sandler S R, et al. Organic Functional Group Preparations Vol 1. New York: Academic Press Inc, 1968. 156

[4] 同[3]，158～159

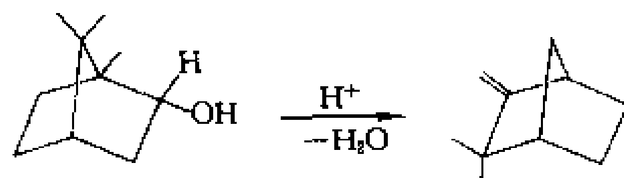
[5] Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. John Wiley & Sons Inc, 1980. 413

〔139〕Wagner－Meerwein 重排

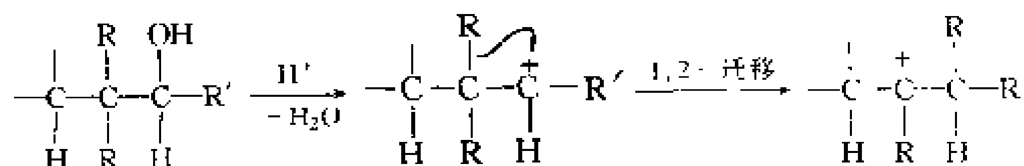
一个氢负离子或烃基（烷基和芳基）负离子从相邻的碳原子经 1,2－迁移重排到碳正离子中心的反应，称为 Wagner－Meerwein 重排[1,2]。例如：

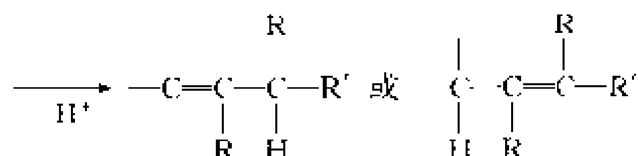


最初的定义是，醇与酸作用发生消除或取代反应时往往得到重排产物，这种碳骨架的重排称为 Wagner－Meerwein 重排[3]。经典的例子是 2－莰醇与硫酸作用生成莰烯的反应：

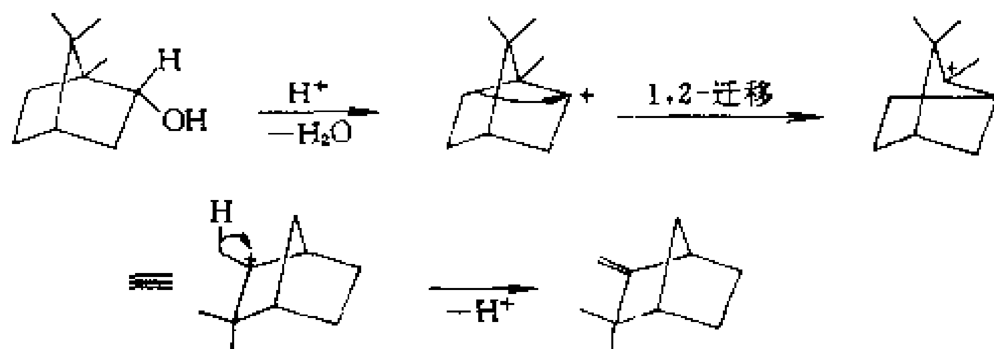


反应机理可用通式表示如下：

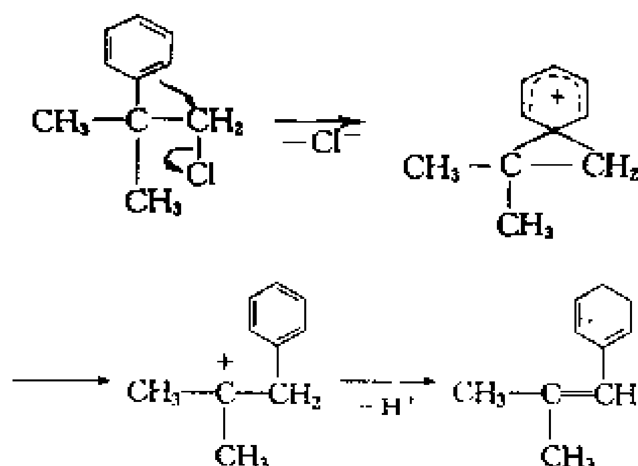




例如，上述2－莰醇与硫酸作用生成莰烯的反应机理如下：

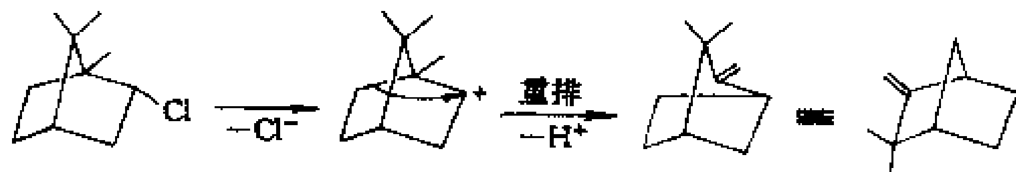


在本重排反应中，底物不同反应机理不尽相同[4]，有的重排反应也不排除是按同步机理进行的。例如：

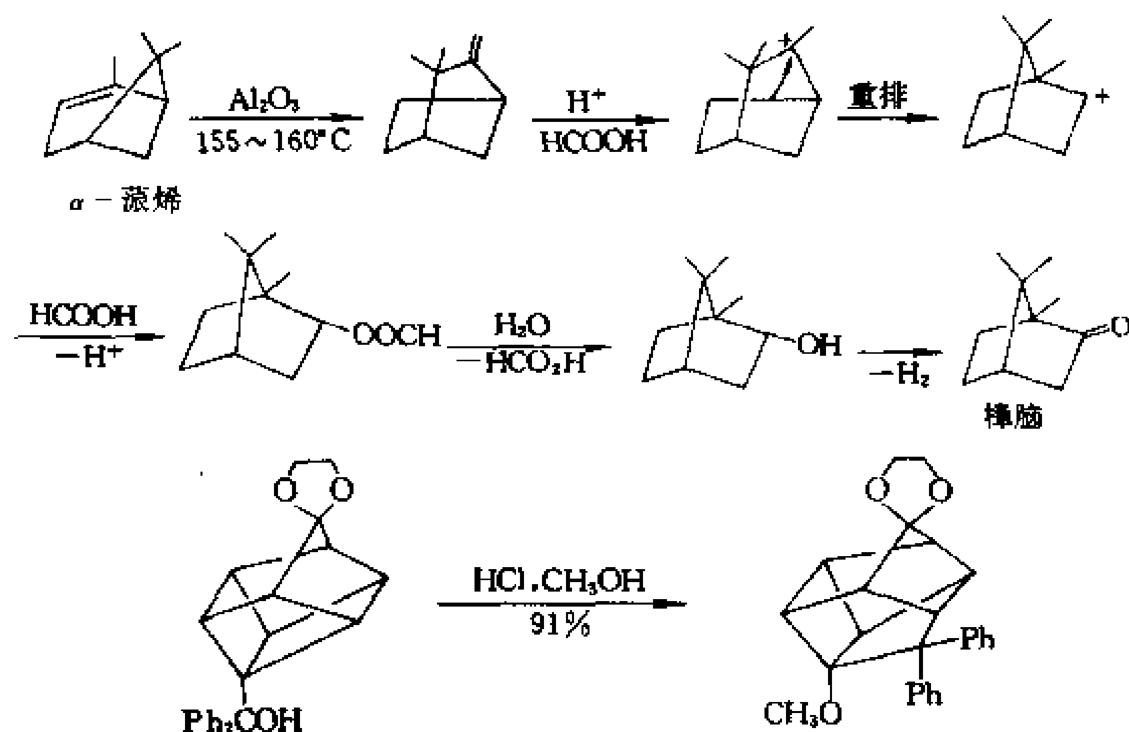


本重排反应属于分子内重排。不同基团迁移活性不同，一般是：芳基＞烷基＞氢。芳环上有供电基(如 $p-CH_3O-$)比有吸电基(如 $p-Cl-$)活性大，烷基则是3°＞2°＞1°。重排是立体专一的；缺电子碳原子构型反转。

此重排反应所包括的范围，一般是指醇及其酯和卤烃的消除或取代以及烯烃的亲电加成反应中所发生的重排。例如：



此重排反应在理论上和实际应用上均有重要意义。如解释萜系各代表物之间的转变、工业上由 α－蒎烯合成樟脑、由 1－氯丙烷和苯生产异丙苯、在 Lewis 酸催化下的石油烃裂解以及合成某些构造特殊的化合物[5]等中都应用了此重排。例如：



[1] Norman R O C. Principles of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Chapman and Hall Ltd, 1978. 454～459

[2] 金寄春. 重排反应. 北京:高等教育出版社, 1990. 48～64

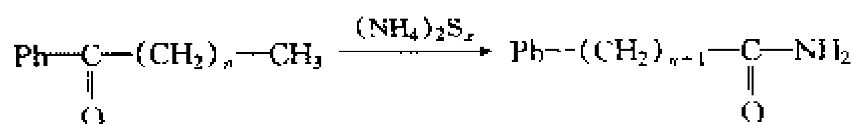
[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw Hill Inc, 1977. 978～983

[4] Jones R A Y. Physical and Mechanistic Organic Chemistry. London, New York; New Rochelle, Cambridge University Press, 1979. 280～287

[5] Mak T C W, et al. Tetrahedron, 1986, 42: 1981

(140) Willgerodt 反应

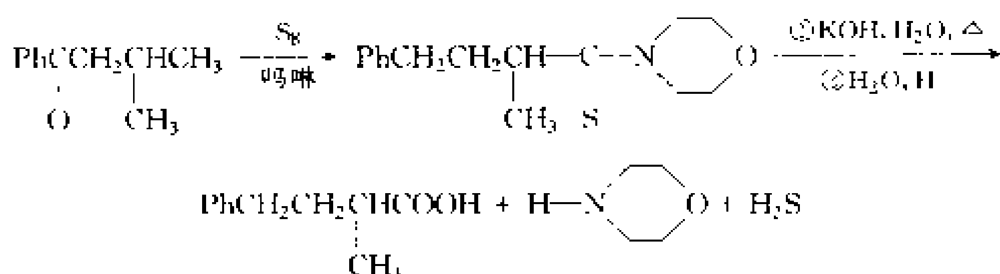
烷基芳基酮与多硫化铵水溶液共热，转变成碳原子数相同的 ω－芳基取代酰胺的反应，称为 Willgerodt 反应[1~4]。



$$\mathrm{Ph{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_n{-}CH_3 \xrightarrow{(NH_4)_2S_x} Ph{-}(CH_2)_{n+1}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2}$$

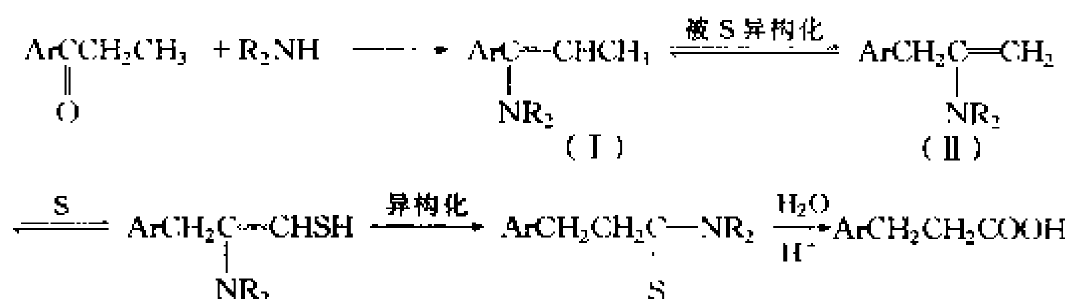
Kindler 对 Willgerodt 反应进行了改进，用等物质的量的硫和伯、仲胺或氨，特别是吗啉代替多硫化铵，得到硫代酰胺，后者水解生成酸，称为 Kindler

改进法，亦称 Willgerodt - Kindler 反应。例如：

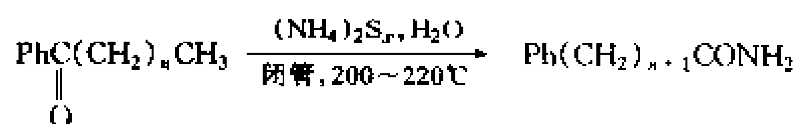


后来有人又用硫、氨水和吡啶的混合物代替多硫化铵，改进后产率一般较高。

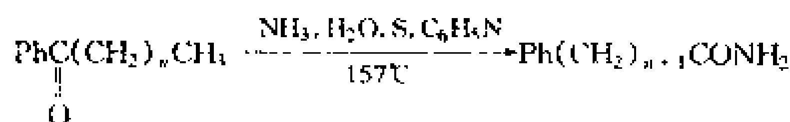
反应机理尚不清楚。Mayer 等人认为反应经烯胺中间体（Ⅰ和Ⅱ），然后与硫反应，再经异构化、水解得到产物[2]：



对于烷基芳基酮，无论烷基长短且有无支链，酰胺基永远在链端生成，但随碳链增长产率急剧下降。例如：



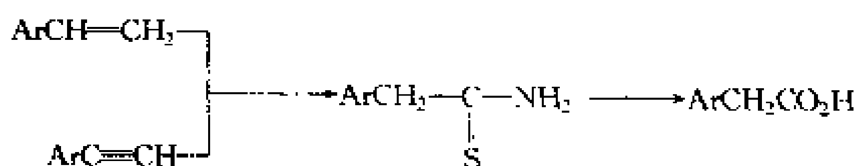
产率：$n=0$，50%；$n=1$，50%；$n=2$，37%；$n=3$，29%



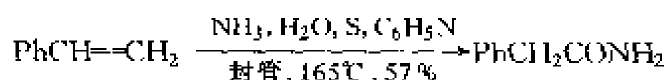
产率：$n=1$，82%；$n=2$，42%；$n=3$，29%

另外，在芳环上连有烃基、烷氧基和卤原子等基团时，对反应无影响，但连有羟基、甲酰基、氨基或硝基等则阻碍反应进行。

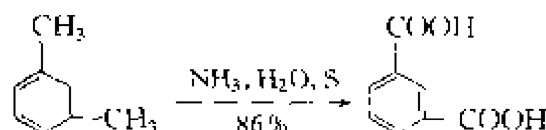
除烷基芳基酮外，芳基乙烯基化合物和芳基乙炔基化合物亦能进行这类反应。



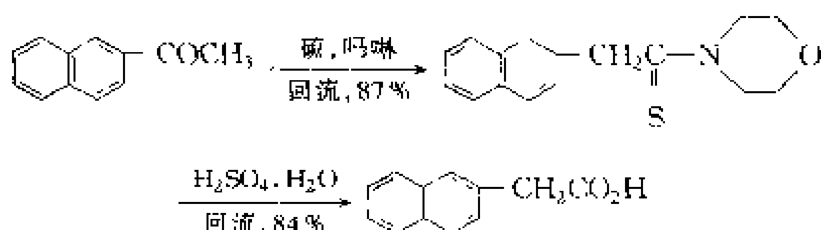
例如：



但脂肪酮和烯烃产率较低，近年来对 Willgerodt 反应的一个改进是用碱的水溶液和硫与芳烃反应制备芳酸。例如：



Willgerodt 反应对于由甲基芳基酮或烯基芳基化合物制备 ω－芳基取代的脂肪酸和酰胺是很有用的。例如：



[1] Carmack M, et al. Organic Reactions Vol 3. New York: John Wiley & Sons Inc, 1946. 83

[2] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 751—752

[3] Sandler S R, et al. Organic Functional Group Preparations Vol 1. 2nd ed. New York: Academic Press Inc, 1983. 249—251

[4] Brown E V. Synthesis, 1975; 358

(141) Williamson 醚合成

卤化物与烃氧负离子作用生成醚的反应，称为 Williamson 醚合成[1]。这是合成混醚的有效方法。



反应机理可能是 S_N1 或 S_N2，取决于底物的构造、离去基团的性质、溶剂和温度[2]。如无 β－分枝的伯烷基卤化物或硫酸酯与烷氧负离子的反应，是 S_N2 机理[3]。



烃氧负离子是利用氢氧化钠(钾)、钠、钾、钠和钾(1:2)熔融物、氢化钠、氨基钠等依具体情况分别与醇或酚及其衍生物作用而得。

底物种类很多，除卤化物如卤代烷、卤代环烷、烯丙型和苄基型卤化物、

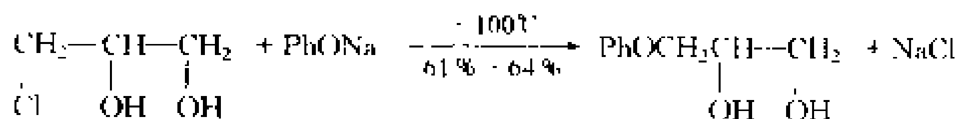
α－卤代醚、α－卤代酸及其衍生物外，还有硫酸酯(常用二甲酯和二乙酯)和磺酸酯等。在卤化物中，卤原子的活性是碘化物＞溴化物＞氯化物，但碘化物因价格昂贵且易释放出碘化氢而较少使用。同时不同卤化物生成烯烃的倾向亦按上述次序递减。对于同一卤原子的卤化物的活性，则依烃基不同而异。其中烯丙基卤、苄基卤和2,3－环氧丙基卤最活泼；乙烯型卤和苯基型卤活性最低，多数难发生反应；卤代烷中伯卤代烷产率最佳，仲卤代烷产率较低，叔卤代烷则主要得到消除产物[4]。但当伯卤代烷的烷基较大时亦常得到消除产物。在制备仲和叔烷基取代的醚时，通常是由仲和叔醇制备醇钠(钾)，然后与伯卤代烷反应，但叔醇与钠难生成醇钠，制备时需使用氢化钠或氨基钠等强碱。例如：

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow[HMPT,\ THF]{NaNH_2} (CH_3)_3CONa \begin{cases} \xrightarrow[78\%]{(CH_3)_2SO_4} (CH_3)_3COCH_3 \\ \xrightarrow[70\%\ \ 80\%]{PhCH_2Cl} (CH_3)_3COCH_2Ph \end{cases}$$

底物分子中含有碳碳重键、羰基、羧基、氰基、硝基以及某些构造中的羟基等官能团，对反应无影响。当使用乙氧基铊时，对于含有附加的含氧基团如羟基、酯基和酰胺基等，既不影响这些官能团且产率较佳[5]，例如：

$$EtO_2C—\underset{OH}{CH}—\overset{OH}{CH}—CO_2Et \xrightarrow[(2)\ MeI,\ 91\%]{(1)\ TlOEt} EtO_2C—\underset{OMe}{CH}—\overset{OMe}{CH}—CO_2Et$$

$$HOCH_2CN + (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow[10\sim15℃,\ 70\%\sim77\%]{NaOH,\ H_2O} CH_3OCH_2CN + CH_3OSO_3H$$



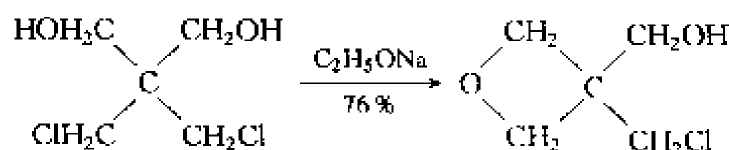
烷氧负离子与同碳二卤化物作用生成缩醛，与同碳三卤化物反应生成原酸酯。例如：

$$HCCl_3 + 3\ CH_3ONa \xrightarrow[45\%]{CH_3OH,\ 室温} HC(OCH_3)_3 + 3\ NaCl$$

利用多卤化物和多元醇可以合成环状多醚，这是合成冠醚的常用方法。例如：



当分子内同时含有卤原子或磺酸基和烷氧负离子时，则生成环氧化合物，这是制备7元以下环醚及其衍生物的方法，其成环的难易次序是5，6元环>3元环>4元环。例如：

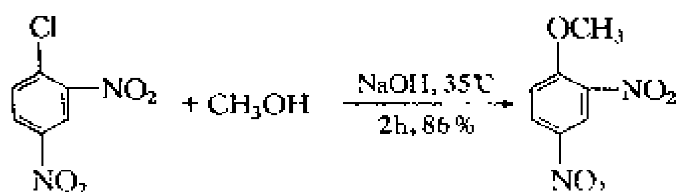


制取芳基醚时，通常由酚盐和卤代烷或硫酸烷基酯制备。因为酚比醇易生成盐，卤代烷比芳卤中的卤原子活泼。例如：

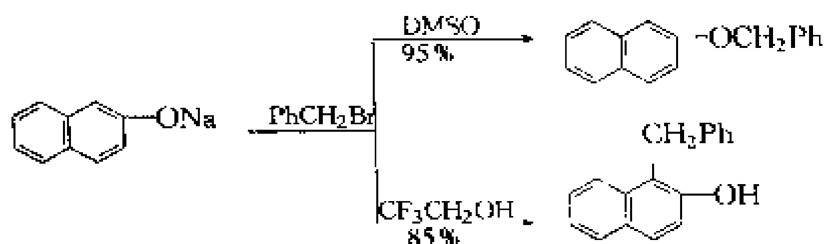




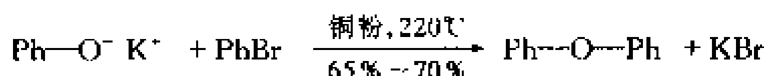
但对于邻和/或对位连有硝基的芳卤化合物，则可用于制备芳醚。例如：

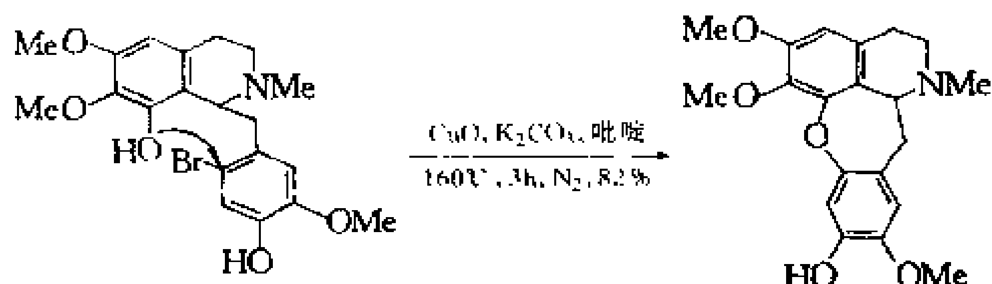


在用酚合成芳基醚时，因条件不同可能在环上而不是氧原子上发生烷基化，例如：



二芳醚的制备则是利用Ullmann二芳醚合成法[6]，例如：





近年来，在 Williamson 醚合成法中利用相转移催化是很有效的[7]。其特点是反应较温和，反应时间较短，操作较方便，产率较高。反应中常用的催化剂有季铵盐、冠醚、聚乙二醇(PEG)和胺类等。例如，苯甲醇、1－溴丁烷和固体氢氧化钾在相转移催化剂 PEG－400 催化下，于 40°C 反应 3h，苯甲基正丁基醚产率 95%，而无催化剂时，于 40°C 反应 6h 产率仅 28%[8]。



[1] Sandler S R, et al. Organic Functional Group Preparations Vol 1. 2nd ed. New York: Academic Press Inc, 1983. 131～133

[2] Stoddart J F. Comprehensive Organic Chemistry Vol 1. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1979. 819～820

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1981. 261～262

[4] Pine S H, et al. Organic Chemistry. 4th ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1980. 406～407

[5] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons, 1988. 224～225

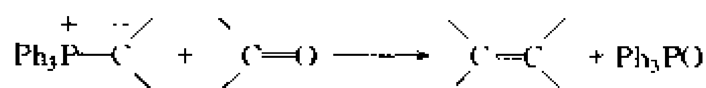
[6] 顾可权编著. 重要有机化学反应. 第2版. 上海：上海科学技术出版社，1984. 26～28

[7] 刘增勋编著. 相转移催化剂在有机化学和农药合成中的应用. 北京：科学出版社，1987. 208～224

[8] 陶凤岗等. 复旦大学学报，1982, 21(3): 279

(142) Wittig 反应

醛或酮与磷叶立德(phosphorus ylide)亦称磷内鎓盐(Wittig 试剂)作用，碳氧双键转变成碳碳双键的反应，称为 Wittig 反应[1,2]。



本反应机理一般认为可能是经过四元环状过渡态，如下所示[3]：

$$\gt C=O + Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}\lt \rightleftharpoons Ph_3\overset{+}{P}-\overset{|}{C}- \longrightarrow$$
$$ {}^{-}O-\overset{|}{C}-$$

$$\begin{matrix} Ph_3P-C\lt \\ | \quad | \\ O-C\lt \end{matrix} \dashrightarrow \gt C=C\lt + Ph_3PO$$

反应底物主要有：脂肪、脂环或芳香族醛或酮，及其分子内含有碳碳重键、羟基、烷氧基、氨基、卤原子、芳香硝基、缩醛或酯基等官能团的衍生物。Wittig试剂除简单的磷叶立德外，分子内还可含有碳碳重键、羰基、氰基或酯基等官能团。

经 Wittig 反应合成的烯烃及其衍生物，不仅 C═C 双键不发生重排，且所得产物具有立体专一性。产物虽可能有 Z 和 E 两种异构体，但因试剂结构和反应条件等不同，将以其中一种为主：活泼和较活泼的 Wittig 试剂，主要得到 Z－异构体；不活泼的 Wittig 试剂，主要得到 E－异构体。例如：

$$Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCH_3 + PhCHO \longrightarrow \underset{87\%}{\begin{matrix} H \quad\quad H \\ C=C \\ CH_3 \quad\quad Ph \end{matrix}} + \underset{13\%}{\begin{matrix} H \quad\quad Ph \\ C=C \\ CH_3 \quad\quad H \end{matrix}}$$

较活泼

$$Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HPh + PhCHO \longrightarrow \underset{25\%}{\begin{matrix} H \quad\quad H \\ C=C \\ Ph \quad\quad Ph \end{matrix}} + \underset{75\%}{\begin{matrix} Ph \quad\quad H \\ C=C \\ H \quad\quad Ph \end{matrix}}$$

较不活泼

另外，也可利用本反应合成具有手性的烯烃衍生物。

本反应不仅适用于 C═O 双键，亦适用于 C═N，C═S 和 N═O 双键，故在有机合成中具有广泛用途。Wittig 反应可用于合成：烯烃、炔烃、脂环烃和芳烃及其衍生物；醛和酮类；杂环化合物；亚氨基化合物和偶氮化合物；天然有机化合物如萜类和甾族化合物等。尤其在合成昆虫信息素、维生素 A 和 D 以及植物色素等领域，起着重要作用。例如：

$$\text{(环己烯基多烯醛)}-CHO + Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H-C(CH_3)=CH-CO_2R \longrightarrow$$

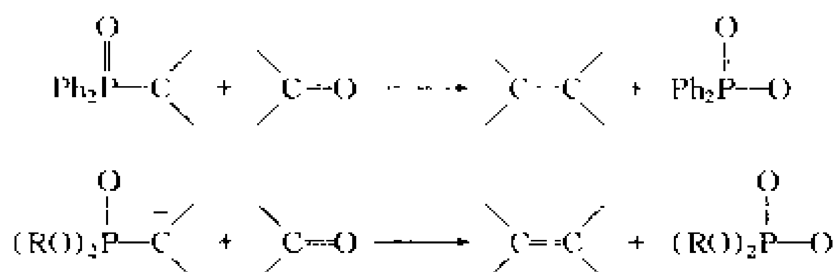
$$\text{(环己烯基多烯)}-CO_2R \xrightarrow{LiAlH_4} \text{(环己烯基多烯)}-CH_2OH$$

维生素A

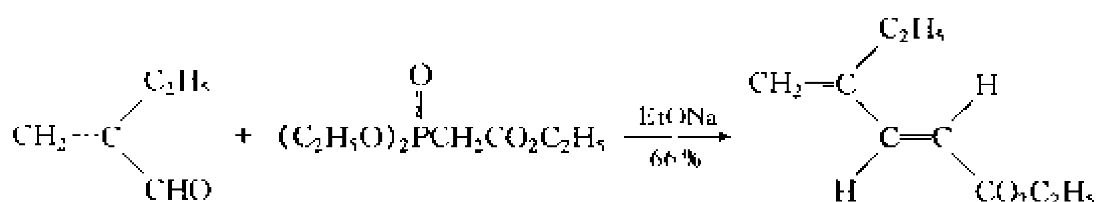
Wittig 反应已应用于工业生产[2]。

当 Wittig 试剂中带负电荷的碳原子与 COR，CN，COOR，CHO 等吸电基相连时，其活性较低，只能与醛反应而不与酮反应或反应较慢。

Horner 等人利用含活泼亚甲基的二苯基烷氧膦（ $Ph_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}CH_2$ ）和含活泼亚甲基的膦酸酯［ $(RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}CH_2$ ］等有机磷试剂（简称"PO"试剂）代替磷叶立德来进行 Wittig 反应，称为改良的 Wittig 反应，或 Wittig–Horner 反应，亦称 Horner－Emmons 反应[3,2,5]。



关于此反应的机理，一般认为与经典的 Wittig 反应机理基本相同，亦经过四元环状过渡态。反应的主要特点是：试剂较容易制备；反应条件温和、迅速、产率良好；产物烯烃容易分离纯化；反应适用于更多的醛和酮；主要产物是 E－异构体。例如：



经改良后，Wittig 反应具有更广泛的用途。

［1］ Boutagy J, et al. Chem Rev, 1974, 74:87

［2］ 王葆仁. 有机合成反应 上册. 北京：科学出版社，1981. 319～356

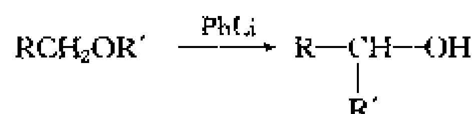
［3］ Salvadori P, et al. Tetrahedron Letters, 1977: 195～198

［4］ Wittig G. Angew Chem, 1980, 92:671

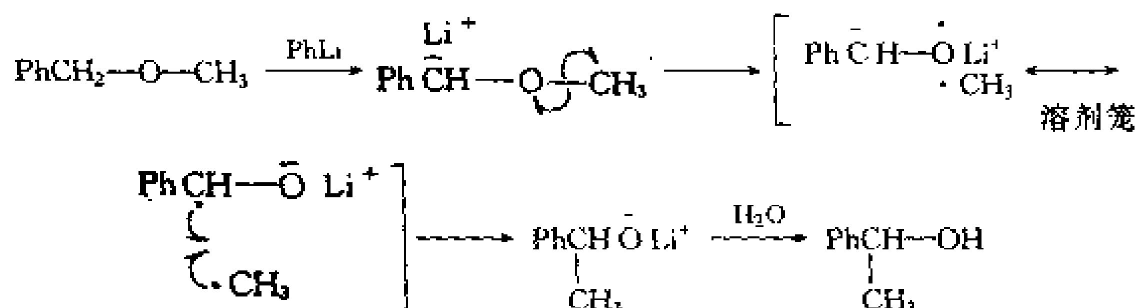
［5］ 李正名等. 有机化学，1984，5:334～341

（143）Wittig 重排

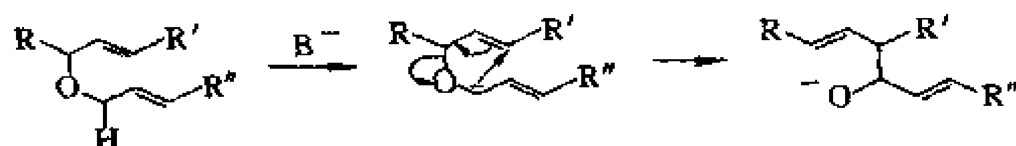
在强碱（如苯基锂或氨基钠等）的催化下，醚经 1，2－迁移重排成醇的反应，称为 Wittig 重排[1,2]。



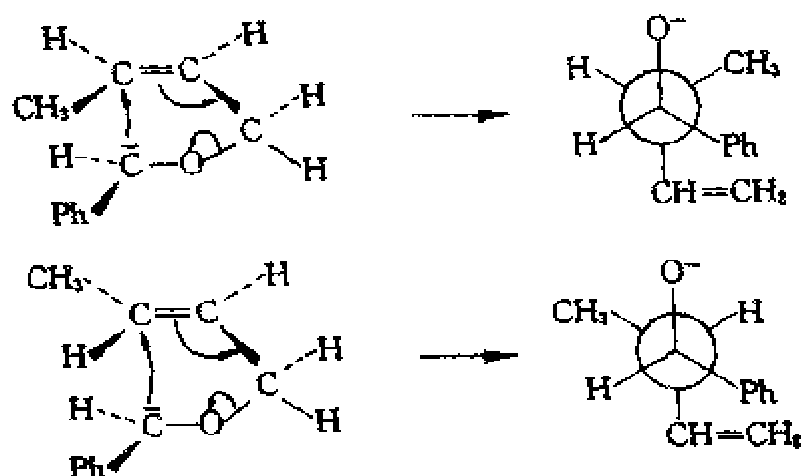
本反应机理一般认为是由一个 α－碳负离子醚经碳负离子自由基异构化成相应的烷氧负离子：



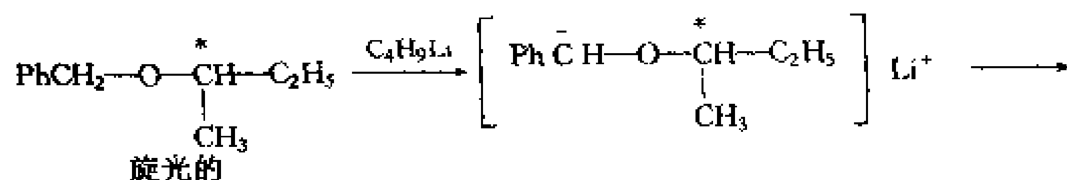
但对于烯丙基醚则认为是按[2,3]σ 迁移的协同机理进行的[3]：

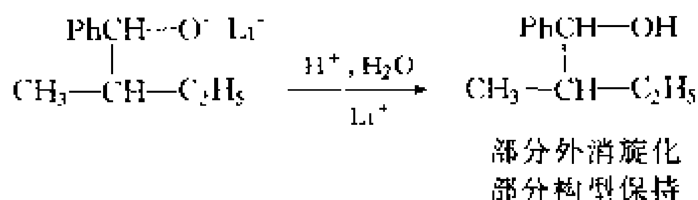


重排反应的高度立体专一性支持这一协同机理，例如[4]：

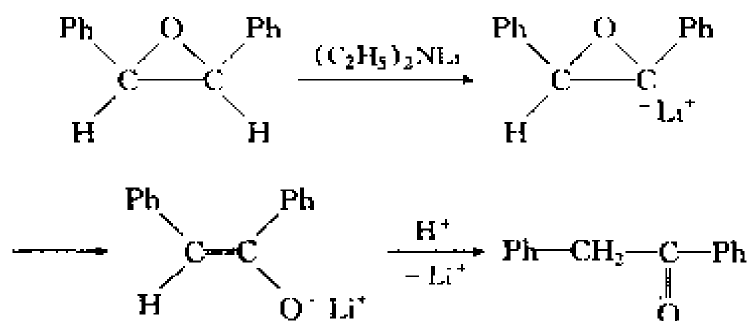


在按非协同机理进行的 Wittig 重排反应中，烃基的迁移倾向是：烯丙基、苄基＞甲基、乙基＞苯基。当迁移基团与氧原子相连的原子是手性中心时，重排产物仅有一部分构型保持，约 70% 外消旋化：

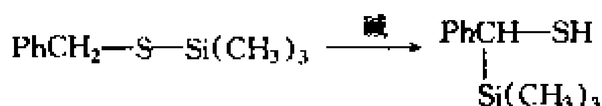




当底物是环氧乙烷衍生物时，重排后生成醛或酮，这是利用 Wittig 重排由环氧乙烷衍生物合成醛或酮的方法。例如：



现已发现，Wittig 重排也包括基团从硫原子迁移到碳原子上。例如：



[1] March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw - Hill Inc, 1977. 1015～1016

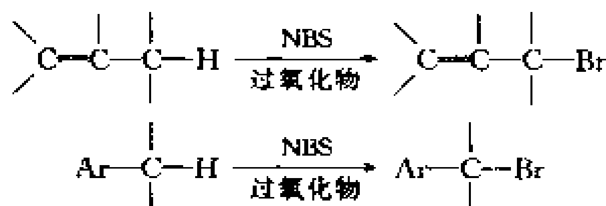
[2] 恽魁宏等. 高等有机化学. 北京：高等教育出版社，1988. 363～365

[3] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988. 228～229

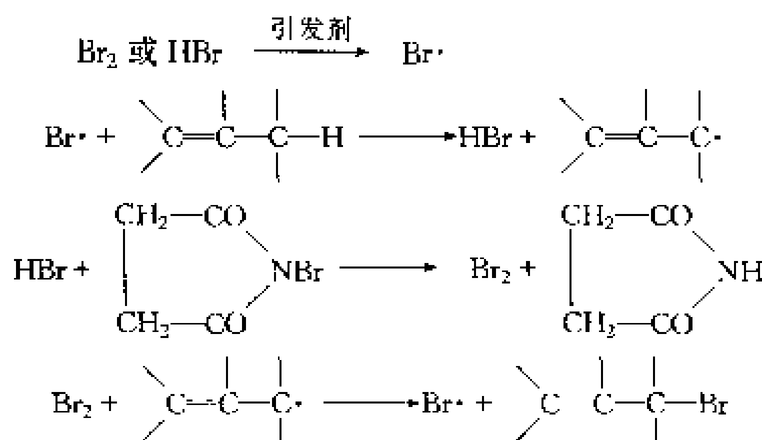
[4] Schöllkopf V, et al. Liebigs Ann Chem, 1970, 734: 106

(144) Wohl - Ziegler 溴化反应

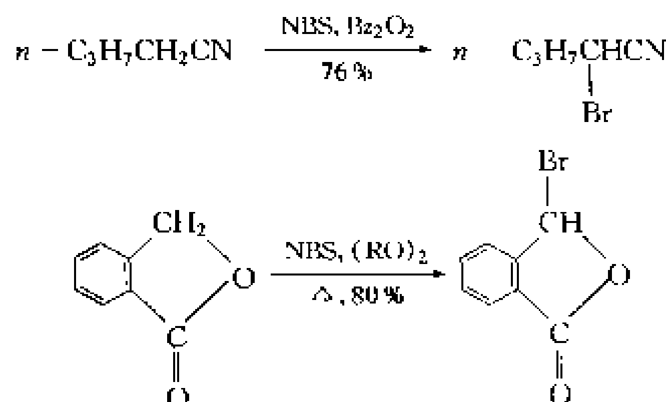
利用 *N*－溴代丁二酰亚胺(NBS)等溴化试剂使烯丙位和苄基位的氢被溴取代的反应，称为 Wohl - Ziegler 溴化反应[1,2]。



NBS 中一般含有微量溴或溴化氢，在引发剂引发下产生起始的溴原子，而开始自由基取代反应。在反应过程中，由 NBS 提供恒定的低浓度的溴使反应完成。以烯丙位溴化为例，其反应机理如下[3]：

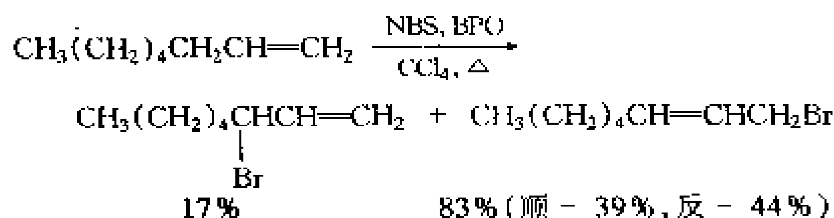


NBS除能取代烯丙位和苄基位的氢原子外，羰基、氰基、碳碳叁键、硼原子和某些杂环化合物如呋喃和噻吩等烷基上的 α－氢原子也能被溴原子取代，从而扩大了本反应的应用范围。例如：

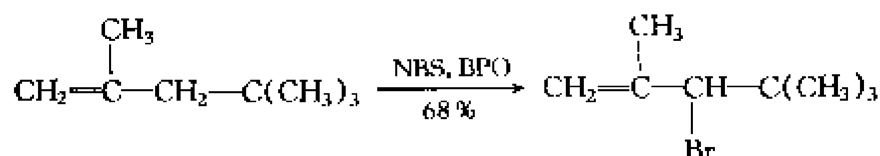


在维生素 A_2、可的松等一些激素的合成中，也常利用本反应。

烯丙型化合物溴化时，有时发生烯丙基重排而得到一溴代混合物，但一般不发生双键加成，例如：



当碳碳双键两侧有两种不同的 α－氢原子时，仲比伯氢原子易被取代；当碳碳双键和叁键处于同一分子内时，叁键的 α－氢原子优先被取代。例如：



常用的溴化试剂除 NBS 外，还有 N－溴代邻苯二甲酰亚胺、N－溴代胺、N－溴代乙酰胺(NBA)和 1,1,2,2－四氯－1,2－二溴乙烷等，但以 NBS 为佳。因使用 NBS 进行烯丙位溴化时，不产生杂质，条件温和，产率高[4]。为避免 NBS 水解，反应通常在无水溶剂(如氯仿、四氯化碳等)中进行。

反应除利用过氧化物(如过氧化苯甲酰，BPO)作引发剂外，亦可利用紫外光引发，但一般不使用催化剂。

［1］ Filler R. Chem Rev, 1963, 63: 21

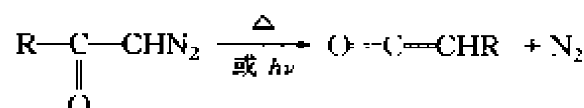
［2］ March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977, 636－638

［3］ Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973, 453

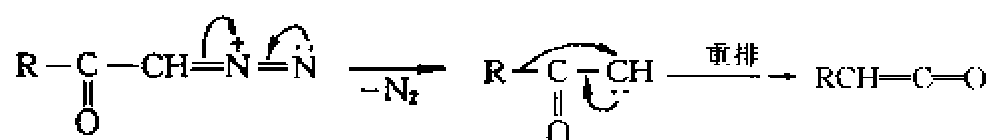
［4］ 王葆仁．有机合成反应 下册．北京：科学出版社，1985．562

(145) Wolff 重排

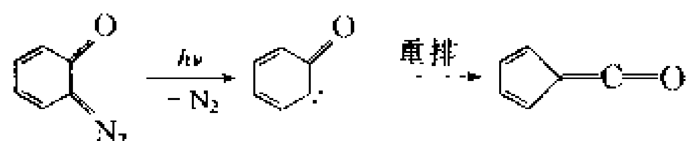
重氮酮经热解、光解或在重金属催化剂(如银、氧化银、硝酸银等)存在下，失去氮气重排成烯酮的反应，称为 Wolff 重排[1－4]。



本反应机理一般认为是经过碳烯中间体：

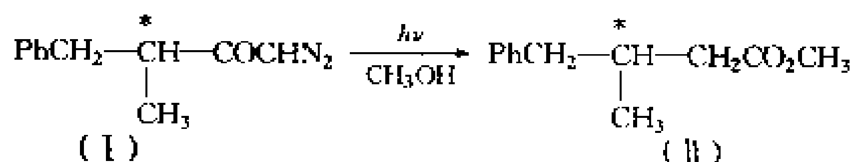


例如：



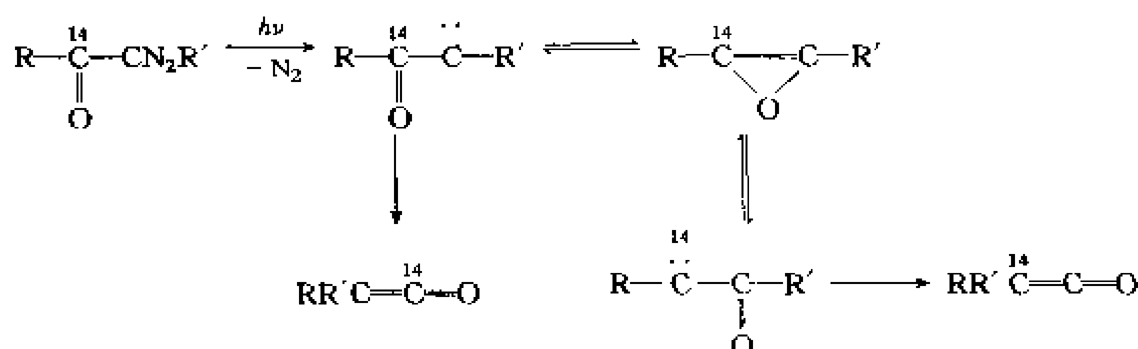
但至少在某些情况下消除氮和重排很可能是协同进行的[2]。

本重排是分子内重排，通过下列光学活性物质(Ⅰ)经酮基碳烯重排得到 81％ 构型保持产物(Ⅱ)也可以得到证实：



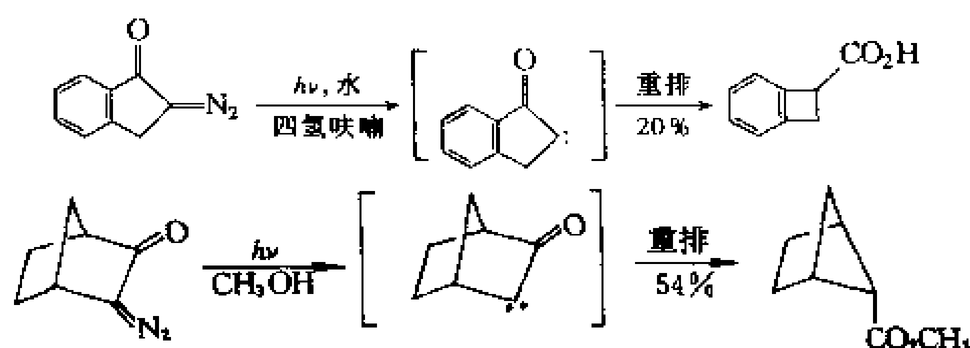
光化学 Wolff 重排，其反应机理与上述机理基本相同，但多一步最初生成

的酮基碳烯与氧杂环丙烯的平衡。



^{14}C 标记实验证实，利用羰基标记的重氮酮，可以得到在两个双键碳原子上都有标记的烯酮。

Wolff 重排在有机合成中具有一定意义，例如，当使用环状重氮酮时，重排导致环的缩小，而被用于制备具有张力的小环化合物：



Wolff 重排属于 Arndt－Eistert 反应，它是其中关键一步（见 Arndt－Eistert 反应词条）。

［1］ 俞凌翀．有机化学中的人名反应．北京：科学出版社，1984．196～198

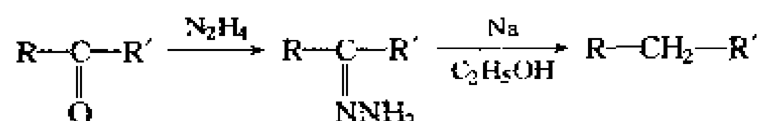
［2］ March J．Advanced Organic Chemistry．2nd ed．New York：McGraw－Hill Inc，1977．995～996

［3］ 高鸿宾．有机活性中间体．北京：高等教育出版社，1988．110～111

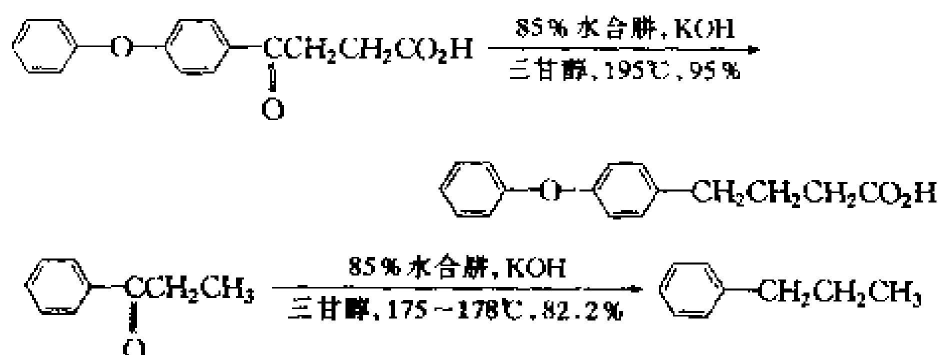
［4］ Meier H，et al．Angew Chem Intern Ed Engl，1975，14：32

（146）Wolff－Kishner－黄鸣龙还原

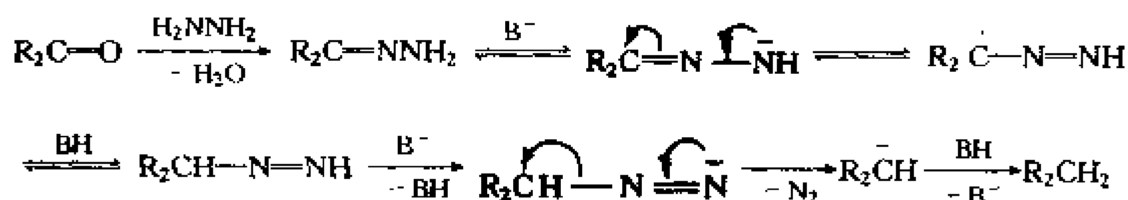
醛或酮与肼（或氨基脲）作用生成腙（或缩氨脲），后者与金属钠或钾和无水乙醇在高温（约 180～200℃）和高压下作用被分解，导致醛或酮的羰基被还原成亚甲基，这种反应称为 Wolff－Kishner 还原[1,2]。



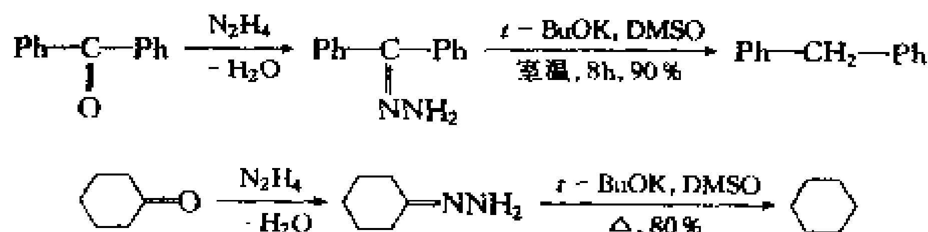
该还原方法分两步进行：第一步制备腙时需要无水肼；第二步肼与金属钠的反应需在高压或封管中进行，且产率低。一些化学家对此进行了改进，其中以中国化学家黄鸣龙提出的改进方法最有价值[3]。该改进方法是将醛或酮、氢氧化钠、85%肼的水溶液在高沸点水溶性溶剂（二甘醇或三甘醇）中一起加热，则醛或酮变成腙，蒸出水和未反应的肼，待反应温度升至约200°C，腙分解生成产物。反应一步完成，不需分离出腙，与Wolff－Kishner还原相比，也称一步法。该改良方法，称为黄鸣龙改良法或黄鸣龙还原法，也称为Wolff－Kishner－黄鸣龙还原。黄鸣龙还原法比Wolff－Kishner还原法具有如下优点：用85%水合肼代替价格昂贵的无水肼；不需分离出肼，且反应在常压下进行；用氢氧化钾或氢氧化钠代替金属钠；反应时间缩短，且产率提高。例如：



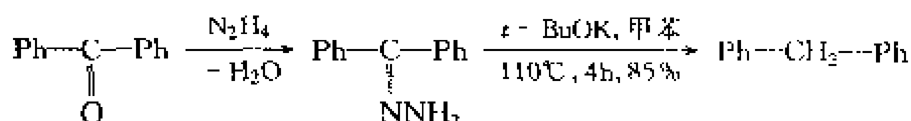
反应机理尚未深入研究过，一般认为第一步先生成腙，后者在碱的作用下经碳负离子最后形成产物[4]：



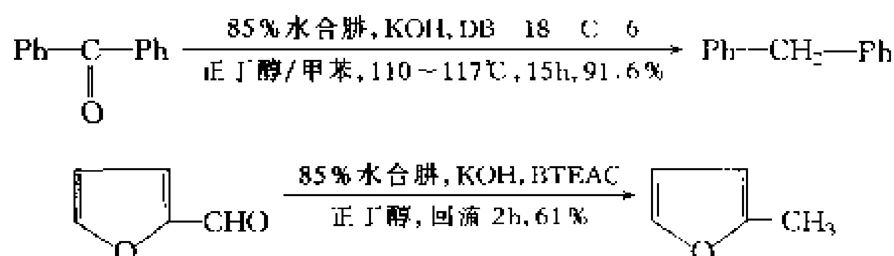
后来Cram等人对此还原又做了改进，以叔丁醇钾为碱性试剂、无水二甲基亚砜为溶剂在常温下就可进行反应[5]。例如：



也有人报导了改用无水甲苯代替DMSO在加热下反应，也能得到还原产物[6]。例如：



近年来发现此还原可以在相转移催化剂存在下进行[7-10]，所用相转移催化剂有冠醚[如二苯并-18-冠-6(DB-18-C-6)]、聚乙二醇[PEG(如 PEG-600)]和季铵盐[如氯化三乙基苄基铵(BTEAC)]等。例如：



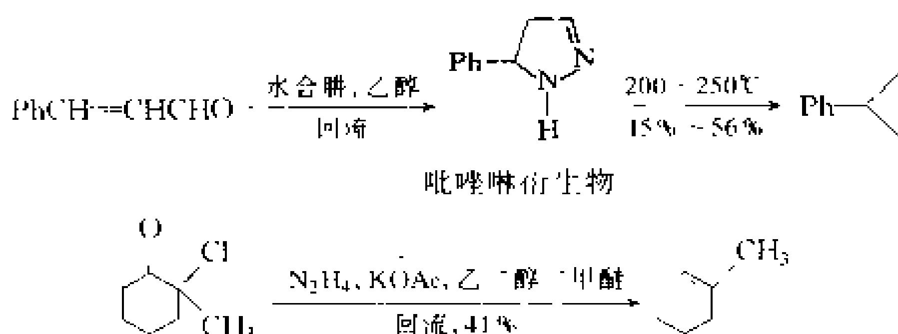
相转移催化法的优点是，反应条件较温和，操作简单，产率较高；缺点是催化剂回收不完全或回收困难。有报导认为，黄鸣龙还原法中所用的二甘醇和三甘醇是宿主溶剂，起着相转移催化作用，提高了 KOH(NaOH)的碱性，而有利于腙的分解[11]。

Wolff-Kishner-黄鸣龙还原适用范围较广，它能将许多脂肪、脂环、芳香和杂环醛和酮的羰基还原成亚甲基，因此用途较广，尤其适用于还原相对分子质量较大(如甾族化合物)的和对酸敏感(如含呋喃环或某些官能团)的羰基化合物。例如，下列相对分子质量较大的醛不仅可以被还原，而且分子中对酸不稳定的缩酮官能团可以保持不变。



但该还原法对碱敏感的羰基化合物不适用，此时应考虑使用 Clemmenson 还原，两者可以互补，前者适用于碱性条件，后者适用于酸性条件(见 Clemmenson 还原词条)。另外，Wolff-Kishner-黄鸣龙还原对下列类型化合物的还原是困难的或副产物多或得到其它产物：①有空间阻碍的酮较难还原，需用无水肼和金属钠在强烈条件下才能使其还原；②共轭不饱和醛或酮还原时，有时伴随双键位移，有时可能生成吡唑啉衍生物；③α-碳原子上的取代基是相当活泼的离去基团(如卤原子、环氧基团的氧)的醛或酮被还原时，常伴随有消除反

应。例如：



[1] 顾可权编著．重要有机化学反应．第2版．上海：上海科学技术出版社，1984．45～49

[2] House H O 著．现代合成反应．花文廷等译．北京：北京大学出版社，1985．179～189

[3] Huang Minlon (Huang Minglong). J Am Chem Soc, 1946, 68:2487

[4] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988. 230～231

[5] Cram D J, et al. J Am Chem Soc, 1962, 84:1734

[6] Grundon M F, et al. J Chem Soc, 1963:1855

[7] 黄起鹏等．化学通报，1979, 6:44～45

[8] 黄起鹏等．高等学校化学学报，1985, 6(4):336～338

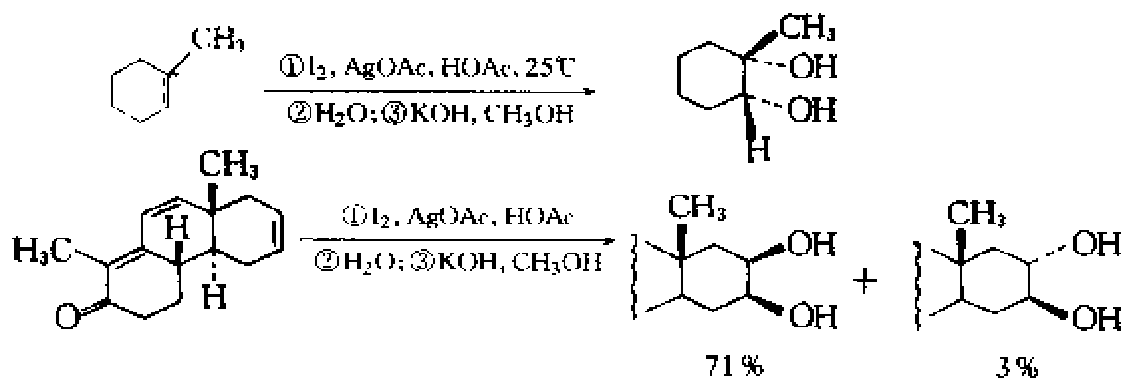
[9] 张昌年等．化学通报，1982, 11:13～14

[10] 冯地旺．化学世界，1988, 11:489～491

[11] 陶凤岗等．有机化学，1983, 1:25～27

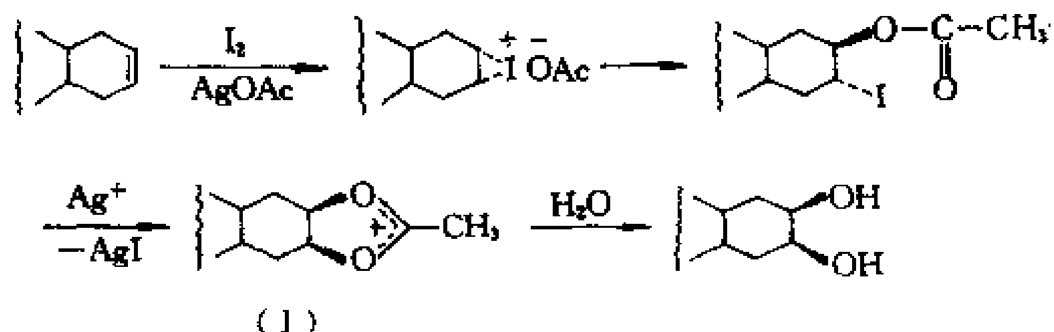
(147) Woodward 羟基化

烯烃及其衍生物与碘和乙酸银在含水乙酸中反应，立体选择地生成顺式二羟基化合物，这种反应称为 Woodward 羟基化[1～3]，它是对 Prévost 羟基化反应(见本词条最后说明)的改进[4]。例如：

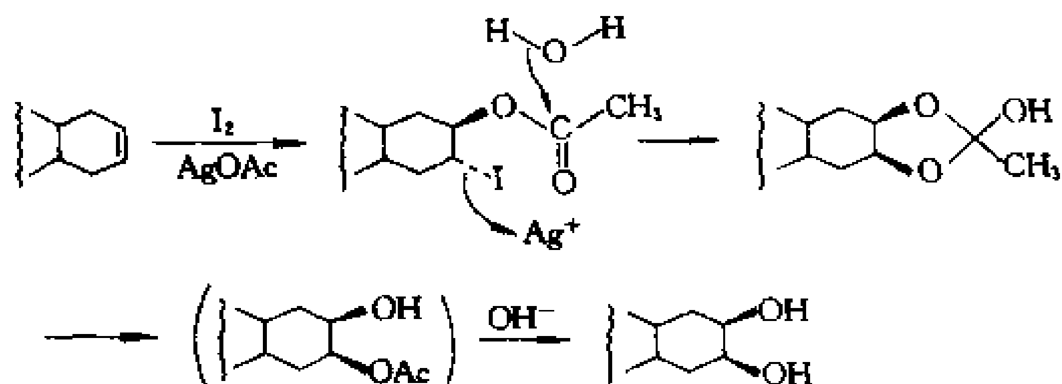


本反应机理目前尚无定论，一般认为首先生成 β－碘代乙酸酯，然后在银离子作用下生成“间二氧杂环戊烯正离子”(dioxolenium cation，亦称 1,3－dio

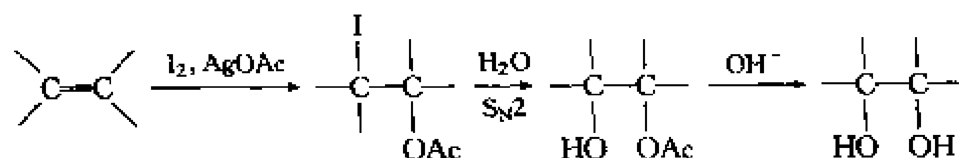
xolan－2－ylium cation)(Ⅰ)，后者水解得到顺式二醇：



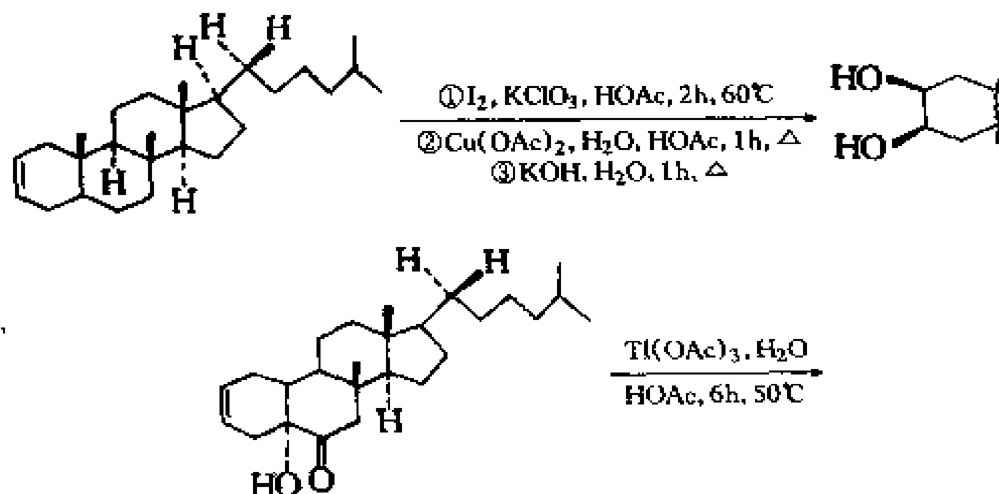
另一种观点认为不经环状碳正离子直接得到原酸酯或由环状正离子转变成原酸酯(甚至进一步形成顺式 β－羟基酸酯)，再水解生成顺式二醇：

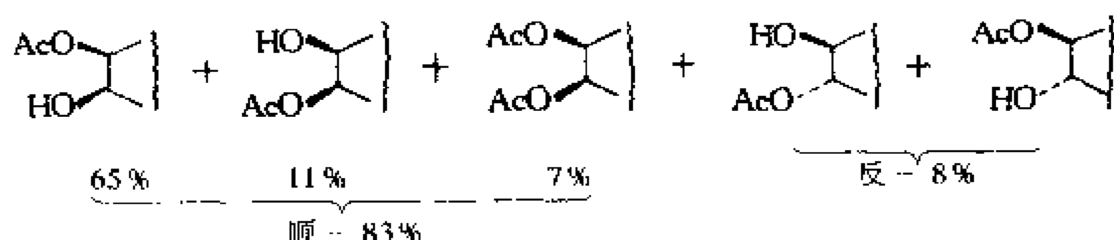


还有一种观点认为，生成 β－碘代乙酸酯后，反应按正常的 S_N2 机理进行：



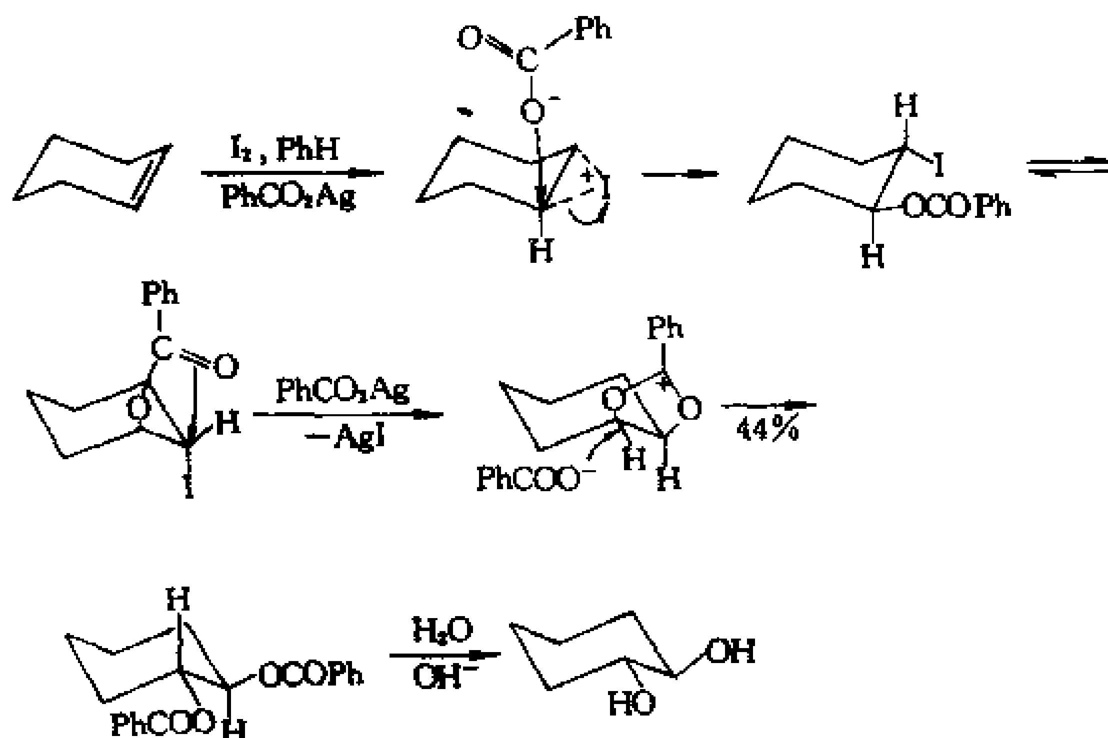
在 Woodward 羟基化中，除通常使用乙酸银外，还采用乙酸铜、乙酸铊或苯甲酸铊，也得到顺式二醇，且产率较高。例如：





Woodward 羟基化和 Prévost 羟基化不同，前者生成顺式二醇，而后者生成反式二醇。另外，用 Woodward 方法又与用四氧化锇方法所得到的顺式二醇不同，前者反应发生在环烯双键的空间阻碍较大的一边，而后者是在空间阻碍较小的一边。因此 Woodward 羟基化是合成顺二羟基化合物的一种有用方法，广泛用于脂环化合物。

环烯烃与碘和苯甲酸银在非质子溶剂中反应，所得产物进行水解生成反式 1,2－二醇，这种反应称为 Prévost 反应[5]。例如：



[1] Woodward R B. J Am Chem Soc, 1958, 80:209

[2] Fuhrhop J, et al. Organic Synthesis. Verkg Chemie Gm6H, 1983. 115～116

[3] March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977. 749～750

[4] Wilson C V. Organic Reactions Vol 9. John Wiley & Sons Inc, 1957. 332～387

[5] Orchin M, et al. The Vocabulary of Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980. 397～398

(148) Wurtz 反应

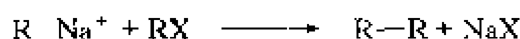
于惰性溶剂干醚等中，在金属钠的作用下，两分子卤代烷的烷基发生偶联生成高级烷烃的反应，称为 Wurtz 反应[1]。



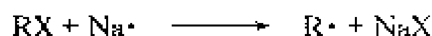
反应机理有以下两种提法[2]，均得到实验支持，但在有机化学书中一般采用第一种机理。

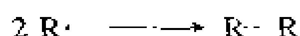
①通过烷基钠中间体亲核取代机理：



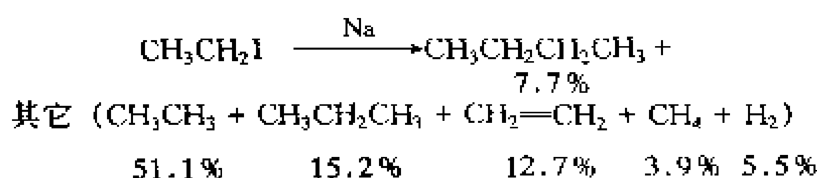


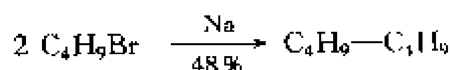
②通过自由基中间体机理：





本反应的产率按下列次序递减：伯卤代烷＞仲卤代烷＞叔卤代烷。其中叔卤代烷一般很少得到偶联产物。另外，卤代烷中常用溴代烷和碘代烷。本反应因副产物较多，故其产率一般不高(40%～60%)，例如：

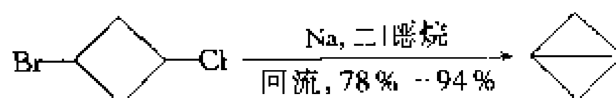




现在很少利用本反应合成一般烷烃，但在下面两种情况下仍然采用。①合成偶数的一般含 40～60 或更高碳原子数的烷烃，且产率较高。例如[3]：



②利用分子内反应合成小的环烷烃，产率亦很高，这是制备环丙烷衍生物的重要方法之一。例如[4]：

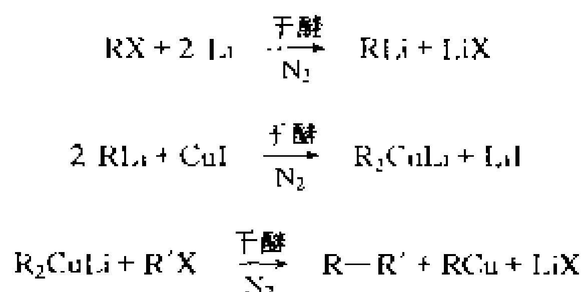


当两分子卤代烷不同时，将生成三种烷烃的混合物而无制备价值。但利

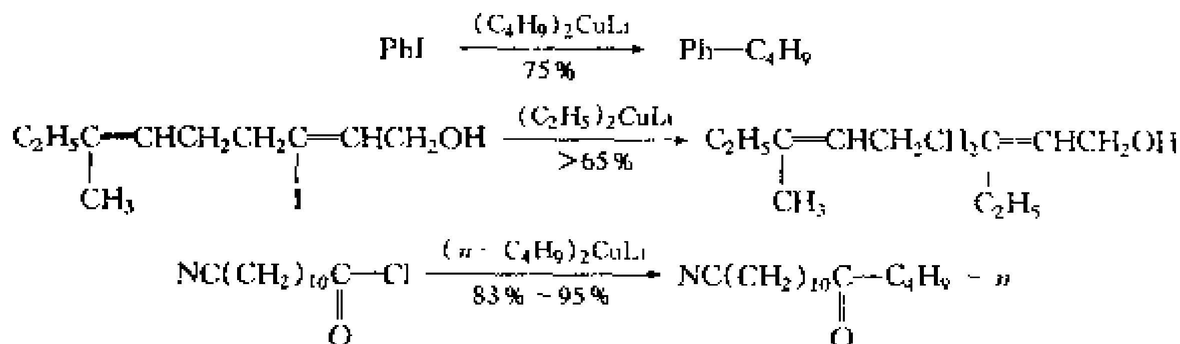
用 Corey－House 合成则是从卤代烷制备烷烃的一种较好方法[5,6]。例如：



这类反应可用通式表示如下：

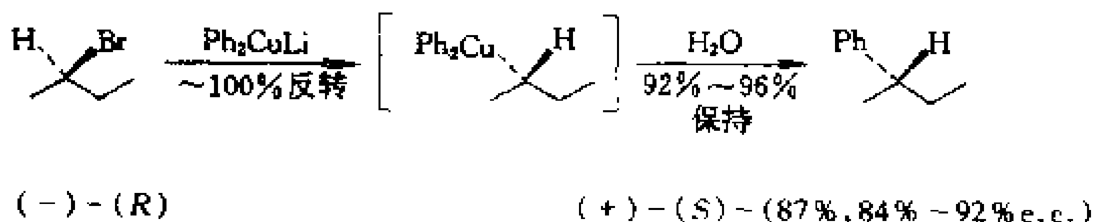


上式中的二烷基铜锂是一种很好的烷基化剂，称为有机铜（锂）试剂，亦称 Corey 试剂。它与甲基卤或伯烷基卤作用能得到较高产率的烷烃。它对于芳基卤和烯基卤（常用溴和碘）中卤原子的取代比 Grignard 试剂和有机锂试剂容易，且与烃基卤的某些衍生物亦发生烃基偶联，而与分子中的羰基、酯基、孤立双键、羟基、酰胺基和氰基等不易发生反应。例如：



对于 Corey 试剂，其中烷基可以是甲基、伯烷基、仲烷基或叔烷基。两个烷基可以相同，也可以不同。还可以是烯基或芳基等。

Corey－House 合成是立体有择的，它导致手性卤化物的构型反转。例如[3]：



（－）－（*R*）　　　　　　　　（＋）－（*S*）－（87%，84%～92%e.c.）

［1］　March J. Advanced Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw－Hill Inc, 1977. 407－409

[2] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 76～77

[3] Fuhrhop J, et al. Organic Synthesis. Weinheim, Verlag Chemie, 1983. 35～36

[4] 韩广甸等编译. 有机制备化学手册 下卷. 北京:石油化学工业出版社, 1978. 83

[5] Corey E J, et al. J Am Chem Soc, 1967, 89:3911

[6] Posner G H. Organic Reactions Vol 22. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975 253～400

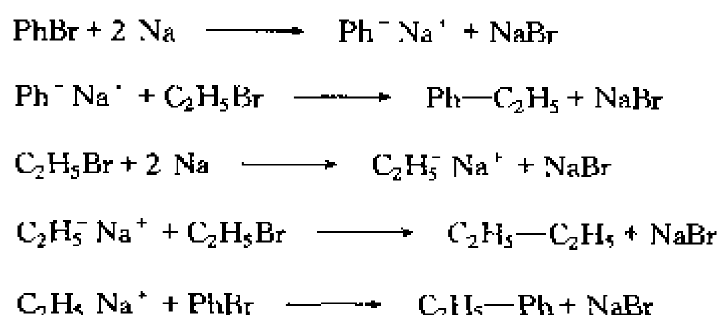
〔149〕Wurtz－Fittig 反应

在惰性溶剂干醚或苯中，用钠处理卤代烷和卤代芳烃的混合物，发生偶联生成烷基苯的反应，称为 Wurtz－Fittig 反应[1]。

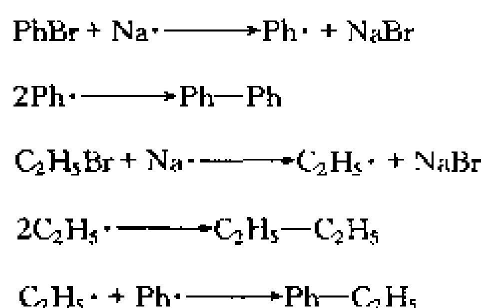


反应机理与 Wurtz 反应相似，也有两种提法[2]。

①通过烃基钠中间体亲核取代机理：



②通过自由基中间体机理：



更多的证据支持前一种机理。在反应中钠首先与卤代芳烃作用生成芳基钠，后者按 S_N2 机理再与卤代烷反应[3]。

本反应产率一般较高。产物产率高低主要取决于：芳基卤是否比烷基卤中的卤原子更容易与钠交换；芳基钠与卤代烷的反应是否比与卤代芳烃的反应快。由于负离子 Ar^- 比 R^- 稳定，故钠优先与卤代芳烃反应，同时卤代烷分子中的 C—X 键比卤代芳烃中的容易极化，故通常是芳基钠与卤代烷的反应

快。本反应虽有副产物(烷烃、联苯衍生物)生成,但容易分离。另外,本反应在预知产物构造和在芳环上引入长的正烷基时优于 Friedel－Crafts 反应。例如:



$$PhBr + CH_3(CH_2)_3CH_2Br + 2\ Na \xrightarrow[20^\circ C,\ 65\%-70\%]{干醚} Ph(CH_2)_4CH_3 + 2\ NaBr$$

反应底物通常是溴代烃和碘代烃。与其它有机钠等金属化合物的反应相似,底物卤代芳烃的芳环上不能连有活泼的官能团,如羟基、羰基和硝基等。

[1] Finar I L. Organic Chemistry Vol 1. 6th ed. Longman, 1973. 612～613

[2] 俞凌翀. 有机化学中的人名反应. 北京:科学出版社, 1984. 176～177

[3] Streitwieser A, et al. Introduction to Organic Chemistry. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1981. 991

第三篇

有机化合物

(一) 烃

(1) 甲烷 methane [74-82-8]

CH_4

相对分子质量16.04。常从沼泽底部产生，故俗名沼气(marsh gas)。无色可燃气体。mp -182.6℃。bp -161.4℃。d_4^0 0.554(空气为1)。自燃温度650℃。临界温度-82.25℃。临界压力4.60MPa。与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限5.3%~14.0%(体积分数)。燃烧热802.86 kJ/mol(298.15K)。不溶于水、乙醇和乙醚。

是天然气的主要成分，含量为60%~90%(因产地而异)。也存在于煤气(焦炉气)和石油裂化气等中。实验室用无水醋酸钠和碱石灰(氢氧化钠与生石灰的混合物)共熔制得[1]。



$$CH_3COONa + NaOH(CaO) \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

工业上主要是从天然气中分离获得[2-4]。我国农村以麦杆、树叶、杂草等含纤维素废弃物以及污泥和粪便等为原料经发酵得到沼气。用它做燃料，既节约能源又利于环境保护。

天然气是重要的气体燃料。甲烷用于制合成气($CO + H_2$)，并进一步制氢

气、合成氨、甲醇等化工原料，还可制乙炔、炭黑、氯甲烷、氯仿及四氯化碳等。

［1］廖清江编著．有机化学实验．南京：江苏人民出版社，1959.24～26

［2］U S Pat. 2 583 090(1952)

［3］C A.51, 10 836 i(1957)

［4］Golucke O. Mech Eng, 1964, 86: 40

（2）正己烷 *n* - hexane［110 - 54 - 3］

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

C_6H_{14}，相对分子质量 86.17。无色可燃液体，有微弱的特殊气味。mp - 95℃。bp 69℃。d_4^{20} 0.660。n_D^{20} 1.3750。闪点 - 22.8℃。自燃温度 260℃。临界温度 234.4℃。临界压力 3MPa。在空气中的爆炸极限(20℃) 1.18%～7.4%(体积分数)。不溶于水，溶于乙醇、乙醚和氯仿等。吸入蒸气或与皮肤接触，可引起局部发炎，刺激上呼吸道粘膜，高浓度时可能导致全身麻醉。空气中最大允许浓度 100μg/g。

工业生产采用精馏分离法[1,2]，即从铂重整装置的抽余油内(含己烷 11%～13%)精馏分离，得含正己烷 60%～80%的馏分，再经催化加氢、去苯，最后得精制正己烷。还可用分子筛吸附法制备[3]。

用作溶剂，特别适用于萃取植物油，和做烯烃聚合时的溶剂及颜料稀释剂。还可做精密仪器的洗涤剂等。

［1］北京石油化工总厂向阳化工厂．石油化工，1972，5(5)：463～472

［2］化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1985.1～2

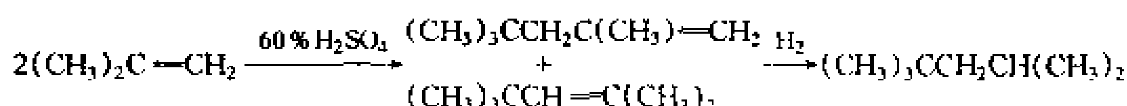
［3］Symoniak M F. Hydrocarbon Processing, 1980, 59 (5): 110～114

（3）异辛烷 isooctane［540 - 84 - 1］

```
        CH3
        |
CH3—C—CH2—CH—CH3
        |          |
        CH3        CH3
```

C_8H_{18}，相对分子质量 114.22。系统名 2，2，4 - 三甲基戊烷，又称三甲基异丁基甲烷。无色可燃液体，有汽油味。mp - 107.5℃。bp 99.3℃。d_4^{20} 0.6919。n_D^{20} 1.3916。闪点 - 12℃(闭杯)。自燃温度 434℃。在空气中的爆炸极限 1.00%～6.03%(体积分数)。

石油催化重整时可生成异辛烷[1]。在石油工业中，还可将异丁烯通入到 80～100℃的 60% H_2SO_4 中，经双分子聚合再加氢而得[2]。



有抗震性，用作测定汽油抗震度的标准。还用作汽油的添加剂、色谱分析

用的标准物质及有机溶剂等。

[1] 哈奇 L F 等著．工业石油化学．姜俊明等译．北京:烃加工出版社,1987.32～34

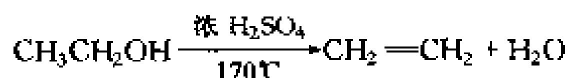
[2] Reusch H W. An Introduction to Organic Chemistry. San Francisco: Holden Day Inc, 1977. 145～146

(4) 乙烯 ethylene [74-85-1]

$H_2C=CH_2$

C_2H_4，相对分子质量 28.05。无色可燃气体，具有甜香味。mp－169.4℃。bp－102.4℃/933.1kPa。d(气体) 0.978(空气为 1)，d_4^{-104}(液体) 0.566。在标准状态下，每升乙烯 1.260g。自燃温度 543℃。临界温度 9.6℃。临界压力 5.042MPa。在空气中的爆炸极限 3.02%～34%(体积分数)。不溶于水，略溶于乙醇，溶于乙醚、丙酮和苯等。

存在于焦炉气、石油裂化气及成熟的水果中。实验室可在浓硫酸存在下，由乙醇脱水制得[1]。



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170℃]{浓 H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

工业上，将石脑油、轻柴油、重油或原油高温裂解制乙烯，如石脑油于 840℃ 裂解可得乙烯[2]。亦可将从天然气及油田气分离出来的乙烷和丙烷裂解而得[3]。

是石油化工的基本原料，用于生产乙醇、乙醛、环氧乙烷、乙酸，以及塑料、合成纤维、合成橡胶等。还用作水果的催熟。乙烯是重要的化工原料，其产量代表一个国家有机化学工业的发展水平。

[1] 黄涛主编．有机化学实验．北京:高等教育出版社,1986.176～177

[2] Goossens A G, et al. The Oil and Gas Journal, 1975,25:92～95

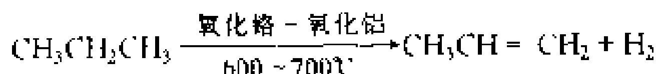
[3] 哈奇 L F 等著．工业石油化学．姜俊明等译．北京:烃加工出版社,1987.114～116

(5) 丙烯 propylene [115-07-1]

$CH_3CH=CH_2$

C_3H_6，相对分子质量 42.08。无色可燃气体。mp－185.2℃(三相点)。bp－48℃。d(气体)1.49(空气为 1)，d_4^{-47}(液体) 0.6095。n_D^{-40} 1.3567。闪点 －107.8℃。自燃温度 497.2℃。临界温度 91.8℃。临界压力 4.62MPa。在空气中的爆炸极限 2.4%～10.3%(体积分数)。不溶于水，可溶于乙醇、乙醚和乙酸。

丙烯是轻油裂解制乙烯的联产物[1]。此外，可从石油催化裂化或热裂化所产生的裂解气中精馏而得[2,3]。近年来，采用丙烷催化脱氢，总产率达到 73%～77%[4]。



主要用于生产聚丙烯及丙烯腈。还用来生产环氧丙烷、异丙醇、丙酮、合成甘油及合成橡胶等。

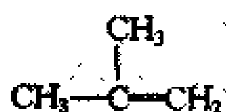
[1] Lower B, et al. The Oil and Gas Journal, 1979:82～85

[2] 徐日新编著. 石油化学工业基础. 北京:石油工业出版社,1983.169～170

[3] 汉考克 E G 主编. 丙烯及其衍生物. 王杰等译. 北京:化学工业出版社, 1982.2

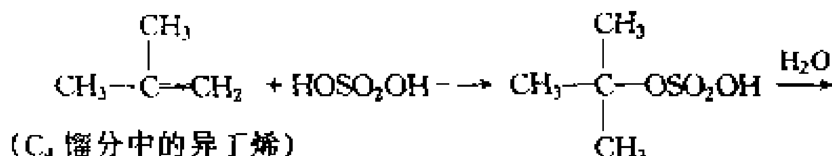
[4] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第1卷. 北京:化学工业出版社,1989.317～320

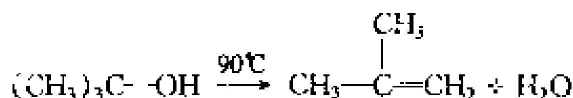
(6) 异丁烯 isobutene [115－11－7]



C_4H_8, 相对分子质量56.10。系统名2－甲基丙烯。无色可燃气体。mp －139℃。bp －6.90℃。d_4^{20} 0.5942。$n_D^{-25.5}$ 1.3811。闪点40.56℃。自燃温度465℃。在空气中的爆炸极限1.6%～9.7%(体积分数)。不溶于水,溶于乙醇、乙醚等。易聚合(为便于储存可加入对苯二酚或4－甲基－2,6－二叔丁基苯酚作为阻聚剂)。

用45%～60%硫酸从C_4馏分中分离得到。将硫酸加入到C_4馏分中,其中异丁烯生成硫酸氢叔丁酯,经水解得叔丁醇,后者脱水即得纯度为98%以上的异丁烯[1,2]。



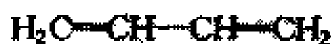


是制造丁基橡胶、聚异丁烯橡胶的原料。还可制成有广泛用途的二聚及三聚体,以及抗氧化剂如2－和3－叔丁基－4－甲氧基苯酚等。

[1] U S Pat. 4 018 843 (1977)

[2] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第1卷. 北京:化学工业出版社,1989.341～344

(7) 1,3－丁二烯 1,3－butadiene [106－99－0]



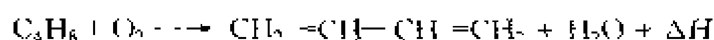
C_4H_6, 相对分子质量54.09。亦称乙烯基乙烯。易液化的无色可燃气体。mp －108.97℃。bp －4.5℃。d_4^{6} 0.650。n_D^{6} 1.4223。闪点－42.76℃。

自燃温度428.89℃。临界温度161.8℃。临界压力4.3MPa。在空气中的爆炸极限2.16%～11.47%(体积分数)。不溶于水,溶于甲醇、乙醇,易溶于乙醚、丙酮及苯等。易聚合(可用邻苯二酚或脂肪族硫醇作稳定剂)。

主要生产方法有两种。①丁烷、丁烯催化脱氢法[1,2]:如丁烷于593～676℃,0.094～0.379kPa及用18%～20%氧化铬浸渍的氧化铝为催化剂,可实现下列转化,转化率30%。



若将丁烯进行氧化脱氢[3],则转化率可提高至75%～80%。

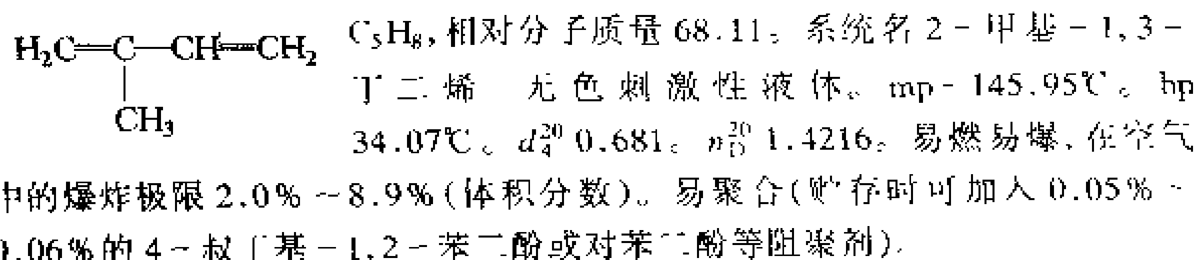


②C_4馏分分离法[4]:石油裂解的C_4馏分中含有大量的丁二烯(有的高达39.08%),可采用溶剂(如乙腈、二甲基甲酰胺等)抽提,能分离出聚合级的丁二烯。

是生产顺丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶等的主要原料。还可合成环丁砜、1,4－丁二醇等有机化工产品。

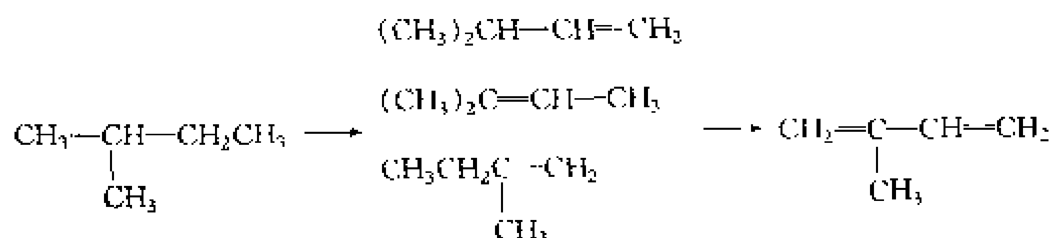
[1] Ericsson R L. Rubber World, 1980,183(1):84
[2] Nolan R J, et al. U S Pat. 3 501 547(1970)
[3] Hutson Tom, Jr, et al. Hydrocarbon Processing, 1974,53(6):134
[4] Boyd H B, et al. The Oil and Gas Journal, 1977:98～102

(8) 异戊二烯 isoprene [78－79－5]



C_5H_8,相对分子质量68.11。系统名2－甲基－1,3－丁二烯。无色刺激性液体。mp－145.95℃。bp 34.07℃。d_4^{20} 0.681。n_D^{20} 1.4216。易燃易爆,在空气中的爆炸极限2.0%～8.9%(体积分数)。易聚合(贮存时可加入0.05%～0.06%的4－叔丁基－1,2－苯二酚或对苯二酚等阻聚剂)。

工业上由异戊烷、异戊烯催化脱氢制得[1,2],反应温度为600～650℃,催化剂是铬、铝氧化物和钙－镍－镍磷酸盐。



从石油高温裂解制乙烯的C_5馏分中,采用萃取蒸馏和共沸蒸馏也可分离出异

戊二烯[3,4]。

主要用于合成聚异戊二烯橡胶(合成天然橡胶)。亦可与异丁烯共聚制气密性好、耐老化的丁基橡胶。异戊二烯的低聚物还用作粘合剂等。

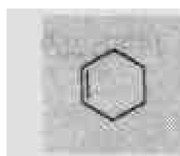
[1] Anharn J V, et al. Chem Eng Processing, 1961, 57(5):41

[2] Schuttz D L. Rubber World, 1980, 183(1): 87

[3] Thmao R.Chem Pro Eng, 1972, 53(1): 34

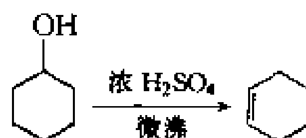
[4] Preiffer C C. Ind Eng Chem designdevelop, 1973, 12(4):467

(9) 环己烯 cyclohexene [110－83－8]



C_6H_{10}，相对分子质量 84.12。又名四氢化苯。无色、可燃、有特殊刺激性气味的液体。长期在空气中能被空气氧化生成过氧化物。mp －103.5℃。bp 83℃。d_4^{20} 0.8098。n_D^{20} 1.4465。自燃温度 310℃。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等。

用浓硫酸或浓磷酸做脱水剂，由环己醇脱水制备[1,2]。



也可使环己醇的蒸气在 300～400℃下，通过氧化铝或硅胶脱水而得[3,4]。

用作溶剂和高辛烷值汽油的稳定剂。还用于制备己二酸等。

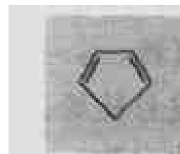
[1] Walter L W, et al. Organic Experiments. 5th ed. Lexington D C Heath and Compary, 1983. 177～179

[2] 俞志明主编. 中国化工商品大全 上册. 北京:中国物资出版社, 1988. 232～233

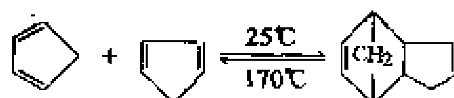
[3] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第3卷. 北京:化学工业出版社, 1990. 292

[4] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989. 426～427

(10) 环戊二烯 cyclopentadiene [542－92－7]



C_5H_6，相对分子质量 66.10。亦称茂。无色液体，有特殊气味。mp －85℃。bp 41.5℃。d_4^{20} 0.8021。n_D^{16} 1.4463。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、四氯化碳和苯。在室温时可二聚成二环戊二烯：



二环戊二烯是具有类似樟脑气味的无色晶体，mp 32.5℃，bp 166.6～170℃(解聚)，d_4^{35} 0.9765，n_D^{35} 1.5050～1.5061。

石油高温裂解产生的 C_5 馏分中含有环戊二烯，加热至约 100℃，环戊二烯生成二聚体，将后者分离后，于 350～400℃ 解聚可得高纯度的环戊二烯[1-3]。

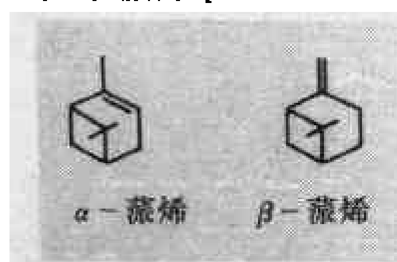
在 Diels－Alder 反应中作为双烯体合成倍半萜烯、生物碱、樟脑等。亦是制造杀虫剂如硫丹以及某些金属衍生物如二茂铁的原料，并可制成多种合成橡胶等。

[1] U S Pat. 2 733 279 (1956)

[2] U S Pat. 2 913 504 (1959)

[3] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 3 卷．北京：化学工业出版社，1990.269～270

(11) 蒎烯 pinene



$C_{6}H_{16}$，相对分子质量 136.23。无色液体，具有松萜的特殊气味，存在于松节油中，是松节油的主要成分。有 α 及 β 两种异构体。

α－蒎烯[80－56－8]：系统名 2，6，6－三甲基二环[3.1.1]－2－庚烯。无色液体。能以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。右旋体：bp 155～156℃，d_4^{20}0.8591，n_D^{20} 1.4663，$[\alpha]_D^{20}$ +51.14°。左旋体：bp 155～156℃，d_4^{20} 0.8590，n_D^{20} 1.4662，$[\alpha]_D^{20}$ －51.28°。外消旋体：mp －50℃，bp 155～156℃，d_4^{20} 0.8592，n_D^{20} 1.4664，不溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿及冰醋酸等。

β－蒎烯[127－91－3]：系统名 6，6－二甲基－2－亚甲基二环[3.1.1]庚烷。能以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。右旋体：bp162～163℃，d_{20}^{20}0.8662，n_D^{20}1.4745，$[\alpha]_D^{20}$ +20.75°。左旋体：bp162～163℃，d_4^{15}0.874，n_D^{15}1.4872，$[\alpha]_D^{20}$ －22.4°。外消旋体：bp165～166℃，溶解性同 α－蒎烯。

将含有 58%～65% α－蒎烯及 30% β－蒎烯的松节油，减压分馏得到 α－及 β－蒎烯[1,2]。

蒎烯是自然界存在量最多的单萜烯烃，也是萜烯工业重要的原料。α－蒎烯可制成杀虫剂、溶剂、增塑剂和香料等。β－蒎烯通过热分解成月桂烯，后者可制成在香料工业中很重要的香叶醇、柠檬醛等链状的单萜烯化合物。

[1] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989.1182

[2] 精细化学品辞典编辑委员会编．精细化学品辞典．禹茂章等译校．北京：化学工业出版社，1989.817

(12) 乙炔 acetylene [74－86－2]



C_2H_2，相对分子质量 26.02。俗名电石气。纯乙炔为无色无味气体。工业乙炔因含有硫化氢、磷化氢等杂质而具有难闻的气味。mp −81℃（升华）。bp −83.6℃。d_4^{-34}（液体）0.6208。闪点 −17.78℃（闭杯）。自燃温度 335℃。与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限 2.3%～92.3%（体积分数）。微溶于水，溶于乙醇、乙酸和苯，易溶于丙酮、二甲基甲酰胺及 *N*－甲基吡咯烷酮等。

工业上最早是由电石与水反应制取[1]。



$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

生成的气体经过次氯酸钠等溶液，可除去有害杂质。此外，还有其它的生产方法，如将预热至 600～650℃ 的天然气（主要成分为甲烷）和氧气进入乙炔炉，高温裂解得 7%～9% 的乙炔，再用 *N*－甲基吡咯烷酮提浓，得纯度为 99% 以上的乙炔[2,3]。



$$2\,CH_4 \xrightarrow{1500\sim1600℃} HC{\equiv}CH + 3\,H_2$$

乙炔在合成塑料、合成纤维、合成橡胶、医药、农药、染料、香料、涂料等许多方面有广泛的应用，是重要的有机化工原料。也用于金属的切割和焊接等。

[1] U S Pat. 3 017 259(1962)

[2] U S Pat. 3 051 639(1962)

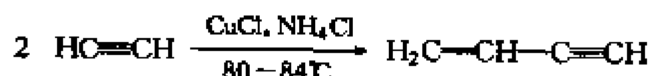
[3] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes & Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1975. 26～35

(13) 乙烯基乙炔 vinylacetylene [689－97－4]



C_4H_4，相对分子质量 52.04。系统名 1－丁烯－3－炔。无色可燃易爆气体，可液化为有刺激性而略带甜味的液体。mp −118℃。bp5℃。d_0^{20}0.6867。在空气中的爆炸极限 1.7%～73.7%（体积分数）。是一种麻醉性的有毒物质，刺激粘膜，在空气中的最高允许浓度为 0.01mg/L。

乙炔在氯化亚铜和氯化铵盐酸溶液中二聚而成[1,2]。



$$2\ HC{\equiv}CH \xrightarrow[80\sim84℃]{CuCl,\ NH_4Cl} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

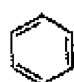
主要用于制造氯丁橡胶，还可制造多种材料的粘合剂如甲醇胶等。

[1] Wall C G, et al. Chemical Technology, An Encyclopedic Treatment Vol 4. New York: Harper and Row Publishers Inc, 1972. 156

[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北

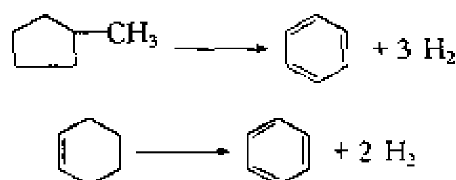
京:化学工业出版社,1985.15~16

(14) 苯 benzene [71-43-2]

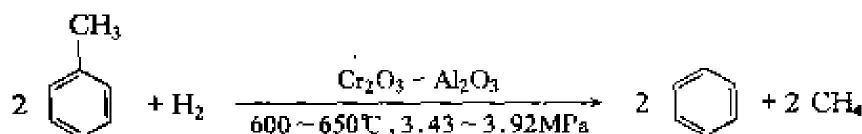


C_6H_6,相对分子质量 78.11。无色可燃液体,有特殊气味。mp5.5℃。bp80.1℃。d_4^{20}0.879。n_D^{20}1.5011。闪点 -11.1℃(闭杯)。自燃温度 538℃。蒸气与空气形成爆炸混合物,爆炸极限 1.5%~8%(体积分数),燃烧时产生浓烟。不溶于水,溶于乙醇、乙醚、丙酮和冰醋酸等。吸入蒸气或与皮肤接触可引起中毒,空气中最高允许浓度为 20μg/g。

工业上是将焦炉气(煤气)和煤焦油的轻焦油经初馏和精馏而得[1]。或从石油催化重整馏分分馏[2]。直馏汽油中芳烃仅含 10%~15%,但经催化重整发生芳构化,则可提高芳烃的含量。例如:



全世界的苯产量中约有 16%是由甲苯或烷基苯等脱烷基制得[3,4]。



是重要的有机化工基本原料和有机溶剂。

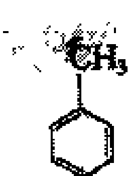
[1] Brit Pat. 863 771(1961)

[2] 徐日新编著.石油化学工业基础.北京:石油工业出版社,1983.493~502

[3] 魏文德主编.有机化工原料大全 第3卷.北京:化学工业出版社,1990.368

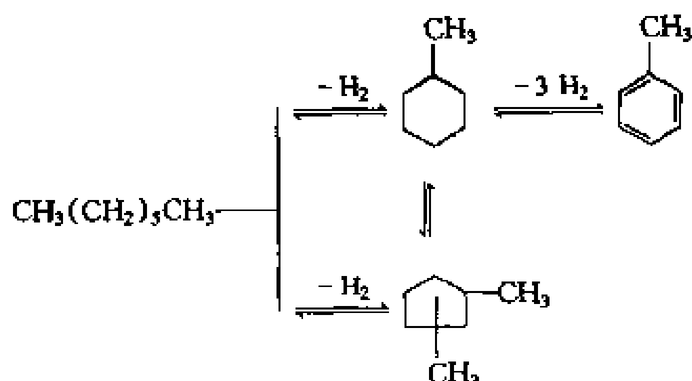
[4] U S Pat. 3 879 602(1983)

(15) 甲苯 toluene [108-88-3]



C_7H_8,相对分子质量 92.13。无色可燃液体,有类似苯的气味。mp -95℃。bp110.6℃。d_4^{20}0.866。n_D^{20}1.4967。闪点 4.4℃(闭杯)。自燃温度 536.78℃。蒸气与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限 1.27%~7.0%(体积分数)。不溶于水,溶于乙醇、乙醚、氯仿及冰醋酸等,高浓度时有麻醉作用。

重整轻汽油在 450~550℃,1.14~3.55MPa 经铂重整(或氧化铬、氧化钼等)然后分馏而得[1,2]。



也可由分馏煤焦油的轻油得到[3]。

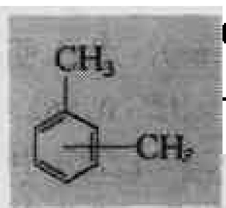
是重要的有机化工原料和有机溶剂。还可作汽油的掺和组分等。

[1] Pines H. The Chemistry of Catalysis Hydrocarbon Conversions. New York: Academic Press Inc, 1981.101～110

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京:化学工业出版社, 1990.384～387

[3] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes & Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1975.822～830

(16) 二甲苯 xylene [1330－20－7]



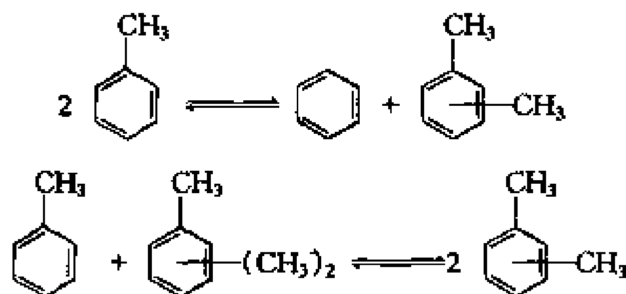
C_8H_{10}，相对分子质量 106.17。一般是邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯及乙苯的混合物，称为混合二甲苯。无色可燃液体，类似甲苯的气味。沸程 137～143℃。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等。

邻二甲苯[95－47－6]：无色液体，mp－25.2℃，bp144℃，d_4^{20}0.8801，n_D^{20}1.5058，闪点 17℃（闭杯）。

间二甲苯[108－38－3]：无色液体，mp－47.4℃，bp139.3℃，d_4^{15}0.8684，n_D^{20}1.4973，闪点 25℃（闭杯）。

对二甲苯[106－42－3]：无色液体，低温时为无色片状或棱形晶体，mp13～14℃，bp137～138℃，d_4^{20}0.86104，n_D^{20}1.4958，闪点 25℃（闭杯）。

催化重整的原料、裂解汽油及煤焦油的轻油等中均含 C_8 芳烃，经分馏可获得二甲苯，再经异构化为应用广泛的对二甲苯[1～3]。也可由甲苯歧化和烷基转移制得二甲苯[4]。



采用 $SiO_2-Al_2O_3$ 系催化剂，芳烃产率达 95%～97%，所得混合二甲苯中邻位占 24%，间位 50%，对位 26%。由于对位及间位异构体的沸点非常接近，不能用蒸馏法分离，故精制对二甲苯采用深冷结晶法[5]和分子筛吸附分离法[6]等。

邻二甲苯可制成邻苯二甲酸酐、染料、杀虫剂和药物等；对二甲苯是制造聚酯的原料，还可用作涂料、染料和农药的原料；间二甲苯用于制造间苯二甲酸、间苯二腈等，也用作医药、香料的原料。混合二甲苯可作高辛烷值汽油的掺合组分和溶剂等。

[1] Faith L W, et al. Industrial Chemicals. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1965.811～815

[2] Olsen D H, et al. J Phys Chem, 1981, 85: 2238

[3] U S Pat. 4 224 141(1980)

[4] 魏文德主编．有机化工原料大全 第 3 卷．北京：化学工业出版社，1990.403～404

[5] U S Pat. 3 467 724(1969)

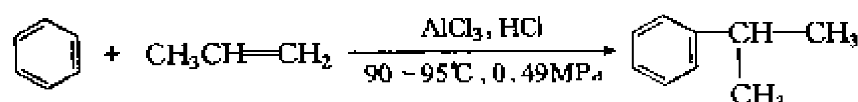
[6] Broughton D B. Chem Eng Prog, 1977, 73(10): 49

(17) 异丙苯 isopropylbenzene [98－82－8]

PhCH$(CH_3)_2$

C_8H_{12}，相对分子质量 120.19。俗称枯烯(cumene)。无色可燃液体。mp －96.03℃。bp152～153℃。d_4^{20} 0.862。n_D^{20}1.4914。闪点 39℃(闭杯)。自燃温度 500℃。在空气中的爆炸极限 1%～8%(体积分数)。不溶于水，溶于乙醇、乙醚和苯。高浓度时有麻醉性，长期接触有累积影响。

用丙烯、苯为原料经催化烷基化制得[1,2]。



95%以上的异丙苯用于制造苯酚和丙酮。还可用作航空汽油的添加剂等。

[1] 赵树斌．石油化工，1981，10(6)：44

[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 7. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979.286～290

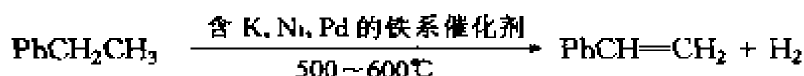
(18) 苯乙烯 styrene [100－42－5]

PhCH═CH_2

C_8H_8，相对分子质量 104.14。俗称苏合香烯。无色或微黄、强折光性可燃液体。mp －30.6℃。bp145～146℃。d_4^{20} 0.9059。n_D^{20}1.5463。闪点 31℃(闭杯)。自燃温度 490.0℃。

在空气中的爆炸极限1.1%～6.1%(体积分数)。不溶于水,溶于乙醇和乙醚。易聚合。蒸气浓度高时,对中枢神经起抑制作用,空气中最高允许浓度为100μg/g。

主要由乙苯催化脱氢而得[1,2]。



$$PhCH_2CH_3 \xrightarrow[500\sim600℃]{含K、Ni、Pd的铁系催化剂} PhCH=CH_2 + H_2$$

其次为氧化法[3~5],即乙苯经氧化生成氢过氧化乙苯,再与丙烯反应得α-苯乙醇,然后脱水而成。

是制造聚苯乙烯、丁苯橡胶、ABS塑料(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)及离子交换树脂等的原料。

[1] U S Pat. 4 064 187

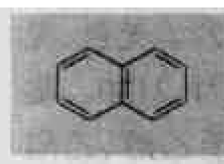
[2] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 1975.779～785

[3] 王金平. 石油化工,1984,13(5):347

[4] 同[3],13(6):419

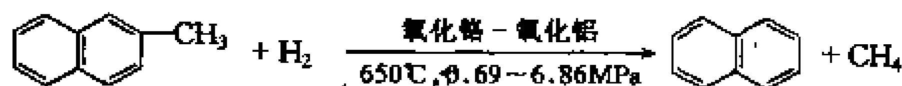
[5] U S Pat. 3 987 115(1974)

(19) 萘 naphthalene [91-20-3]



$C_{10}H_8$,相对分子质量128.16。无色、光亮、易升华的片状晶体,有强烈的焦油味,可燃。mp80.2℃。bp217.9℃。d_4^{20}1.162。n_D^{100}1.5821。闪点79℃(开杯)。自燃温度567℃。不溶于水,溶于乙醇、氯仿及苯等。

将煤焦油蒸馏,取210～230℃萘油馏分,经脱酚、脱喹啉、精馏得萘[1,2]。或将含芳烃的重整油与氢气作用,再催化脱烷基制得[3]。



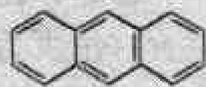
主要用于合成邻苯二甲酸酐。也是合成染料、塑料、阴离子表面活性剂、医药等的原料。还用于生产蒽醌。

[1] 焦化设计参考资料编写组. 焦化设计参考资料 下册. 北京:冶金出版社,1980.625

[2] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 1975.556～562

[3] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第3卷. 北京:化学工业出版社,1990.501～502

(20) 蒽 anthracene [120-12-7]



$C_{14}H_{10}$，相对分子质量178.22。可升华的单斜片状晶体，纯品无色，不纯品中因含有并四苯，故呈现黄绿色荧光[1]。mp218℃。bp342℃。d_4^{27}1.25。闪点121.2℃。不溶于水，溶于乙醇、氯仿、二硫化碳及苯等。具有半导体的性质，受366.3～400nm波长紫外光激发后便成导体。在日光下逐渐变黑，刺激呼吸系统，附着在皮肤上可引起皮炎，长期接触会使面部、手部色素沉着。

将沸程为300～360℃的煤焦油冷却至30～40℃，离心分离，可得到黄绿色粗蒽，再分别采用溶剂法[2]或精馏－洗涤法[3]提纯，则得纯度为95%以上的精蒽。

主要用于制造蒽醌。也可用于有机半导体的研究和应用等。

[1] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck and Co Inc, 1989.108

[2] 陆鼎文等．染料工业，1981，1:50

[3] U S Pat. 3 624 174(1971)

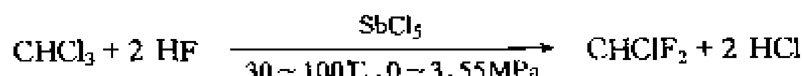
(二) 卤　代　烃

(1) 氟利昂－22 freon－22[75－45－6]



相对分子质量86.5。系统名二氟一氯甲烷，简称F－22。无色、无味、无毒、不燃的气体。mp－160℃。bp－40.8℃。d_4^{20}1.2130。临界温度96.0℃。临界压力4.97MPa。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等。在200℃以下，与一般金属不反应，但在290℃分解。与熔融的铝可强烈反应。

以氯仿为原料用氟化氢经催化氟化制得[1]。常用的催化剂为五氯化锑或粒径为20nm的结晶氟化铝[2]等。



$$CHCl_3 + 2\ HF \xrightarrow[30\sim100℃,0\sim3.55MPa]{SbCl_5} CHClF_2 + 2\ HCl$$

主要用作致冷剂[注]，亦是制备四氟乙烯的原料。

注：F－22及F－12等均属氟氯代烃，在生产及使用中极易泄漏，若扩散到空气中进入臭氧层，在高层空间受到阳光中紫外线的辐射后，会分解出氯原子，破坏臭氧层，从而影响地球的生态平衡[3]。美国已于1978年禁止使用一氟三氯甲烷(F－11)和二氟二氯甲烷(F－12)做一般气雾剂。欧洲共同体1980年商定不增加上述产品的生产能力，作为气雾剂的用量1981年比1976年减少了30%。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第1卷．北京：化学工业出版社，1989.709

[2] Thomas J W, et al. Ind Eng Chem, 1958, 50:967

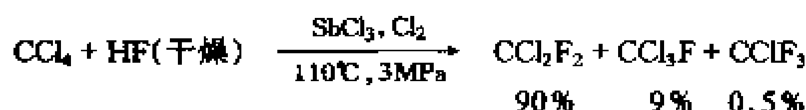
[3] 同[1],712

(2) 氟利昂-12 freon-12 [75-71-8]

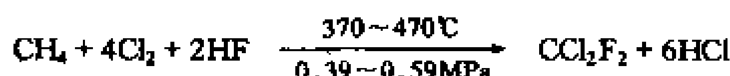


相对分子质量 120.92。系统名二氟二氯甲烷，简称 F-12。无色、无味、低毒、不燃、无刺激性、无腐蚀性气体，高浓度时有轻微的乙醚气味。mp -158℃。bp -29.8℃。d_4^{20}1.328。临界温度 111.5℃。临界压力 4.11MPa。不溶于水，溶于乙醇及乙醚。550℃以下稳定。

由四氯化碳经下列反应制得[1,2]。



或由甲烷经氟氯化制备[3]。



可做致冷剂、气雾剂(见氟利昂-22 词条[注])。还可做聚氨酯、聚苯乙烯和聚氯乙烯的发泡剂。也是制备氟树脂的原料。

[1] Barton D S, et al. Comprehensive Organic Chemistry Vol 1. Exeter: Wheaton & Co Ltd, 1979.515

[2]Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 1975.325~330

[3] Faith L W, et al. Industrial Chemicals. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1965.315~318

(3) 氟利昂-113 freon-113 [76-13-1]



$C_2Cl_3F_3$，相对分子质量 137.38。系统名 1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷，简称 F-113。低毒、不燃、有乙醚气味的无色液体。mp -35℃。bp 47.6℃。d_4^{25}1.565。n_D^{25}1.354。临界温度 214.1℃。临界压力 3.41MPa。不溶于水，溶于乙醇、乙醚和苯等。

工业上用六氯乙烷为原料、五氯化锑为催化剂，经下列反应制备[1,2]。



也采用乙烯氟氯化法制备[3]。



用作致冷剂、溶剂和清洁剂等，如清洗电子仪器及精密仪器；并可用于磁带、电影胶片去污。亦可用于制造三氟氯乙烯等。

[1] Henne L A, et al. J Am Chem Soc, 1936, 58:402

[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册:有机化工原料　上册．北京:化学工业出版社, 1985.47～48

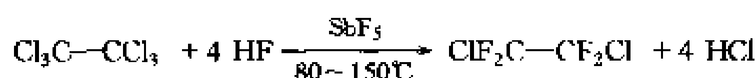
[3] U S Pat. 3 541 165(1970)

(4) 氟利昂－114 freon－114 [76－14－2]

$ClF_2C—CF_2Cl$

$C_2F_4Cl_2$，相对分子质量170.93。系统名1,1,2,2－四氟－1,2－二氯乙烷，简称F－114。无色、无味、不燃、无刺激性、无腐蚀性气体，高浓度时有轻微的乙醚气味。mp －94℃。bp 4.1℃。d_4^{20}1.470。$n_D^0$1.3092。临界温度145.7℃。临界压力3.26MPa。在所有氟利昂气体中，F－114毒性最小，对人体基本无毒。

由六氯乙烷经液相氟化制得[1]。



用作致冷剂、发泡剂[2]、气雾剂和介电气体等。

[1] Barton D S, et al. Comprehensive Organic Chemistry Vol 1. Exeter: Wheaton & Co Ltd, 1979.515～516

[2] C A. 112, 219 511 g(1990)

(5) 四氟乙烯 tetrafluroethylene [116－14－3]

$F_2C=CF_2$

C_2F_4，相对分子质量100.02。无色、无臭、无味、基本上无毒的气体，比空气重。mp－142.6℃。bp－76.3℃。临界温度33.3℃。临界压力392MPa。受热爆炸能放出与黑色火药等量的能量。与氧作用可生成爆炸性过氧化物。

工业上先以萤石和氯仿为原料生产二氟氯甲烷，再将后者热裂解制得[1,2]。



主要用于制造性能优良的聚四氟乙烯塑料和氟橡胶等。亦是一种有广泛用途的共聚单体，如与六氟丙烯(质量分数为15%～25%)共聚得到熔点为250～295℃的晶形聚合物[3]，可熔融成型，是一种很好的工程塑料。

[1] U S Pat. 2 551 573(1951)

[2] U S Pat. 2 384 821(1948)

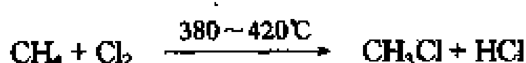
[3] 精细化学品辞典编辑委员会编．精细化学品辞典．禹茂章等译校．北京:化学工业出版社, 1989.260～261

(6) 氯甲烷 chloromethane [74－87－3]

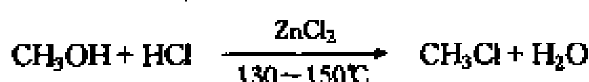


相对分子质量50.49。又称甲基氯。无色气体，常温时可压缩为有乙醚气味的液体。mp －97℃。bp －23.7℃。d_4^{20} 0.920。$n_D^{-23.7}$1.3712。自燃温度632.22℃。临界温度143.12℃。临界压力6.68MPa。在空气中的爆炸极限8.1％～17.2％（体积分数）。与乙醚、氯仿、冰醋酸混溶，在水、乙醇、四氯化碳及苯中的溶解度（mL气体/100mL溶剂，20℃）分别是303，3740，3756及4723。燃烧时有浓烟。有毒，伤害肝、肾，空气中最大允许浓度为100μg/g。

工业上由甲烷热氯化[1]或在氯化锌（或氯化铁）催化下，由甲醇与氯化氢反应制备[2,3]。



$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{380\sim420℃} CH_3Cl + HCl$$



$$CH_3OH + HCl \xrightarrow[130\sim150℃]{ZnCl_2} CH_3Cl + H_2O$$

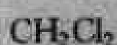
主要用于制备甲基氯硅烷、四甲基铅及甲基纤维素等，是有机合成中重要的甲基化剂。

[1] U S Pat. 3 126 419(1964)

[2] Wall G C, et al. Chemical Technology, An Encyclopedic Treatment Vol 4. New York: Harper & Row Publishers Inc, 1972.198～199

[3] 刘沖等．石油化工手册：(3)基本有机原料篇．北京：化学工业出版社，1987.97～99

(7) 二氯甲烷 dichloromethane [75－09－2]



相对分子质量84.94。又称亚甲基氯。无色、易挥发的不燃液体。mp －95℃。bp 39.75℃。d_4^{20}1.3255。n_D^{20}1.4244。临界温度245℃。临界压力6.17MPa。微溶于水，与乙醇、乙醚及二甲基甲酰胺等混溶。与1.5％水能形成共沸混合物，bp38.1℃。二氯甲烷蒸气的麻醉性强，大量吸入会引起急性中毒，空气中最高允许浓度为500μg/g。

由甲烷[1,2]或一氯甲烷[3]氯化制得。



$$CH_4 + 2\ Cl_2 \xrightarrow{380\sim450℃} CH_2Cl_2 + 2\ HCl$$



$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{410\sim420℃} CH_2Cl_2 + HCl$$

二氯甲烷有溶解力强、不燃及毒性低的特点，广泛用作涂料溶剂，是制备聚碳酸酯和乙酸纤维素的溶剂。亦是油漆剥离剂（脱膜剂）的主要成分。也可做聚氨酯的发泡剂。还用于金属的脱脂、清洗和医药工业的助剂等。

[1] U S Pat. 3 126 419(1964)

[2] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1975.530～538

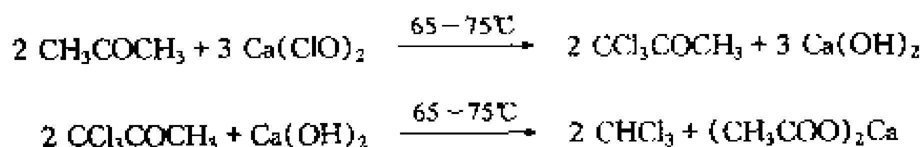
[3] 刘冲等. 石油化工手册:(3)基本有机原料篇. 北京:化学工业出版社, 1987.105～106

(8) 三氯甲烷 trichloromethane [67－66－3]

$CHCl_3$ 相对分子质量 119.39。亦称氯仿(chloroform)。无色、有强折光性的不燃液体,有特殊气味,味甜。mp－63.5℃。bp 61.2℃。d_{20}^{20}1.4840。n_D^{20}1.4476。微溶于水,可与乙醇、乙醚、苯和石油醚等混溶。与7%乙醇能形成共沸混合物,bp59℃。与2.8%水能形成共沸混合物,bp56.1℃。

遇阳光和空气中的氧,可逐渐分解产生光气,故工业氯仿中加入0.5%～1%(体积分数)的无水乙醇作为稳定剂。对人体有麻醉作用,大量吸入高浓度蒸气能损伤肾脏、肝脏并使心脏功能紊乱,心力衰竭以致死亡。空气中最高允许浓度为50μg/g。

工业上除用甲烷或甲烷低氯化物进一步氯化[1,2]制得外,还可用漂白粉和丙酮[3]等制造。



$$2\,CH_3COCH_3 + 3\,Ca(ClO)_2 \xrightarrow{65-75℃} 2\,CCl_3COCH_3 + 3\,Ca(OH)_2$$

$$2\,CCl_3COCH_3 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{65-75℃} 2\,CHCl_3 + (CH_3COO)_2Ca$$

是制造二氟氯甲烷(氟利昂－22)和四氟乙烯的原料。亦是脂肪、橡胶、树脂等的溶剂。还可做青霉素、香精油、生物碱等的萃取剂。

[1] U S Pat. 2 829 180(1958)

[2] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1975.266～269

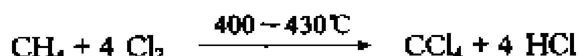
[3] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第1卷. 北京:化学工业出版社, 1989.548～549

(9) 四氯化碳 carbon tetrachloride [56－23－5]

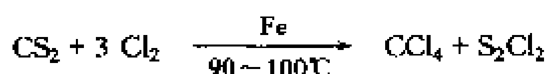
CCl_4 相对分子质量 153.84。无色、不燃液体,有特殊气味。mp－23℃。bp76.54℃。d_4^{20}1.5940。n_D^{20}1.4607。不溶于水,能与乙醇、乙醚、三氯甲烷、二硫化碳、苯和石油醚混溶。与4.1%水能形成共沸混合物,bp66.8℃。毒性高,能刺激咽喉,引起咳嗽、头痛、呕吐等。慢性中毒时,能引起视力混浊、黄疸和肝、胆肿大。空气中最高允许浓度为25μg/g。

在500℃时仍稳定,但在此温度下与水蒸气接触,会产生光气。

由甲烷热氯化制得[1,2]。



或在催化剂(如铁屑或五氯化锑)存在下,由二硫化碳与氯气反应制备[3]。副产的氯化硫再与二硫化碳作用,又得到一部分四氯化碳。





广泛用作溶剂、干洗剂、金属表面的脱脂及油质萃取剂,农业蒸熏消毒剂及灭火剂等。也是制备氟利昂的原料。

[1] Deshon D H, et al. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 5. 3rd ed. New York: Wiley - Interscience, 1979.704～714

[2] 刘冲等. 石油化工手册:(3)基本有机原料篇. 北京:化学工业出版社, 1987.112～113

[3] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley - Interscience, 1975.230～234

(10) 氯乙烷 chloroethane [75 - 00 - 3]



C_2H_5Cl,相对分子质量 64.52。无色、可燃气体,有乙醚的气味。干燥时稳定,无腐蚀性,遇水或碱会水解。燃烧时冒烟,呈浅绿色火焰。mp -138.7℃。bp 12.3℃。d_4^0 0.9214。n_D^{10}1.3742。闪点 -50℃(闭杯)。自燃温度 518.9℃。在空气中的爆炸极限 3.6%～11.2%。在水、乙醇中的溶解度(g/mL 溶剂,20℃)分别为 0.574 和 48.3,可与乙醚混溶。对粘膜有一定的刺激作用。

由乙烯与氯化氢加成[1]或乙烷氯化[2]制得。





在有机合成中用作乙基化剂,主要用于制备四乙铅、乙基纤维素。还可用作溶剂及杀虫剂等。

[1] Faith L W, et al. Industrial Chemicals. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1965.356～357

[2] Wall G C, et al. Chemical Technology, An Encyclopedic Treatment Vol 4. New York: Harper & Row Publishers Inc, 1972.136～137

(11) 1,2-二氯乙烷 1,2-dichloroethane[107-06-2]



$C_2H_4Cl_2$，相对分子质量98.96。亦称二氯化乙烯，缩写EDC。无色可燃液体，有类似氯仿的甜味。mp -40℃。bp83.7℃。d_4^{20}1.2569。n_D^{20}1.4443。闪点13.3℃(闭杯)。不溶于水，能与乙醇、乙醚、氯仿、丙酮及苯等混溶，对油脂及石蜡等具有较强的溶解能力。20℃时，蒸气压为11.11 kPa。蒸气对呼吸道和粘膜有刺激性，引起角膜混浊、平衡紊乱、麻醉及腹部痉挛。空气中最高允许浓度为50μg/g。

工业上是在氯化铝或氯化铁催化下，由乙烯与氯气加成制得[1,2]。



$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[35\sim70℃,0.1\sim0.59MPa]{AlCl_3} ClCH_2CH_2Cl$$

主要用于生产氯乙烯和乙二胺。常用作油脂、蜡、树胶和橡胶等的溶剂。还可用作谷物熏蒸剂等。

[1] Faith L W, et al. Industrial Chemicals. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1965.368-371

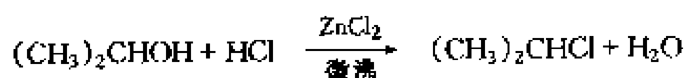
[2] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 1979.392~396

(12) 异丙基氯 isopropyl chloride [75-29-6]



C_3H_7Cl，相对分子质量78.54。系统名2-氯丙烷。无色、具有腐蚀性和刺激性、易挥发的可燃液体。mp -117℃。bp35.4℃。d_4^{20}0.8617。n_D^{20}1.3777。闪点-32℃(闭杯)。自燃温度593.3℃。临界温度212℃。临界压力4.72MPa。在空气中的爆炸极限2.8%~10.7%(体积分数)。

在无水氯化锌催化下，由异丙醇与浓盐酸反应制得[1,2]。



$$(CH_3)_2CHOH + HCl \xrightarrow[微沸]{ZnCl_2} (CH_3)_2CHCl + H_2O$$

在有机合成中用作异丙基化剂。

[1] Norris F J, et al. J Am Chem Soc, 1924, 46: 753-757

[2] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989.820

(13) 氯化石蜡 chlorinated paraffin



$C_{10}\sim C_{30}$直链烷烃氯代衍生物的统称，是混合物。一般产品含氯量为40%~70%，常温下含氯量40%~52%者是淡黄色粘稠液体；54%~60%者为粘性黄色半固态物；70%者

则为脆性树脂状固体。含氯量42%的氯化石蜡，d_4^{25}1.23，n_D^{20}1.5160。

氯化石蜡无臭、无毒、不燃、不爆炸、挥发性低、电绝缘性好。不溶于水、乙醇、乙二醇和甘油，溶于脂肪烃、芳香烃及其氯化物等。

用含98%以上的直链石蜡烃经热氯化制得[1,2]。以平均含碳原子数为25的固体石蜡为例，其反应如下：



$$C_{25}H_{52} + 7\,Cl_2 \xrightarrow[\text{加压}]{80\sim95℃} C_{25}H_{45}Cl_7 + 7\,HCl$$

主要用作树脂增塑剂、树脂和橡胶的阻燃剂。还可作为油漆及润滑油的添加剂等。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1985.26

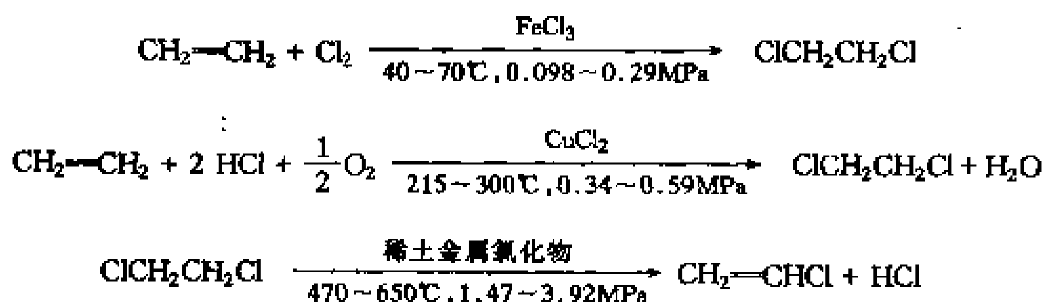
[2] C A. 649 130(1962)

(14) **氯乙烯** chloroethene [75－01－4]

$H_2C═CHCl$

C_2H_3Cl，相对分子质量62.50。又称乙烯基氯(vinyl chloride)，缩写VC。无色可燃气体。mp －153.8℃。bp －13.37℃。d_4^{-20}0.9834。n_D^{20}1.3700。闪点 －78℃(闭杯)。自燃温度472℃。临界温度158.4℃。临界压力5.67MPa。在空气中的爆炸极限4%～22%(体积分数)。微溶于水，溶于乙醇、乙醚、四氯化碳和苯等。易聚合，能与乙烯、丙烯腈或丁二烯等共聚。工业品常压缩为液体，并加入对苯二酚为阻聚剂。对眼睛有刺激作用，吸入0.1%以上的氯乙烯就会有轻度麻醉症状，长期接触可引起慢性肝、肾功能异常，高浓度则产生急性中毒。为致癌物[1]。气体比空气重约2.5倍，故易停留在低洼处，使用时要有良好的通风环境。空气中最高允许浓度为50μg/g。

工业上以乙烯和氯气为原料，大部分采用平衡氧氯化法生产[2,3]。

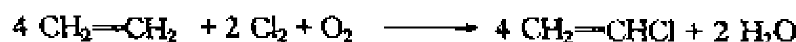


$$CH_2═CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[40\sim70℃,\,0.098\sim0.29MPa]{FeCl_3} ClCH_2CH_2Cl$$

$$CH_2═CH_2 + 2\,HCl + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[215\sim300℃,\,0.34\sim0.59MPa]{CuCl_2} ClCH_2CH_2Cl + H_2O$$

$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow[470\sim650℃,\,1.47\sim3.92MPa]{\text{稀土金属氯化物}} CH_2═CHCl + HCl$$

总的反应是：



$$4\,CH_2═CH_2 + 2\,Cl_2 + O_2 \longrightarrow 4\,CH_2═CHCl + 2\,H_2O$$

还可采用电石乙炔法[4]和烯炔联合法[5]等制备。

主要用于生产聚氯乙烯，以及与醋酸乙烯、丁二烯、丙烯腈等聚合生成共聚物。

［1］董华模主编．化学物毒性及其环境保护参数手册．北京：人民卫生出版社，1988.130～132

［2］Reich P. Hydrocarbon Processing，1976，55(3)：85～99

［3］刘冲等．石油化工手册：(3)基本有机原料篇．北京：化学工业出版社，1987.325～328

［4］Faith L W，et al. Industrial Chemicals．3rd ed．New York：John Wiley & Sons Inc，1965.805～806

［5］同［3］，324～325

(15) 偏二氯乙烯 vinylidene chloride ［75－35－4］

$H_2C{=}CCl_2$

$C_2H_2Cl_2$，相对分子质量 96.95。系统名 1，1－二氯乙烯。无色、有轻微氯仿气味、易挥发的可燃液体。mp －122.5℃。bp31.7℃。n_D^{20}1.4249。闪点－15℃。在空气中的爆炸极限 7%～16%(体积分数)。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等。在空气中会生成有爆炸性的过氧化物。在有氧或适当的催化剂存在下，易发生聚合，贮存时常加入 0.02%对甲氧基苯酚作阻聚剂。对皮肤、粘膜有刺激作用，有麻醉性，长期接触可引起肝、肾功能异常。空气中最高允许浓度为 100μg/g。

工业上最早采用且至今仍广泛采用的方法是由 1，1，2－三氯乙烷和碱作用脱氯化氢制备[1～3]。



$$2\,ClCH_2CHCl_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{70\sim90℃} 2\,CH_2{=}CCl_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

与氯乙烯、丙烯腈等聚合生成的共聚物，可制成涂料、合成纤维等。也是制备 1，1，1－三氯乙烷的原料。

［1］U S Pat．2 140 548(1938)

［2］U S Pat．2 989 570(1961)

［3］Wall G C，et al．Chemical Technology，An Encyclopedic Treatment Vol 4．New York：Harper & Row Publishers Inc，1972.207～208

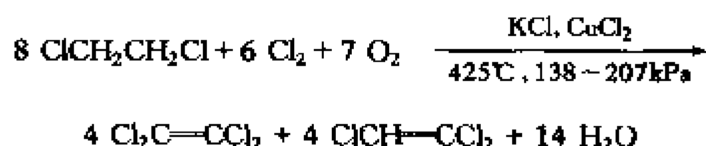
(16) 四氯乙烯 tetrachloroethylene ［127－18－4］

$Cl_2C{=}CCl_2$

C_2Cl_4，相对分子质量 165.85。亦称全氯乙烯。无色不燃液体，有乙醚气味。mp －22℃。bp 121℃。d_4^{20}1.6230。n_D^{20}1.5055。不溶于水，能与乙醇、乙醚、氯仿、苯等混溶。有毒，刺激眼睛和皮肤，对中枢神经有抑制性。空气中最高允许浓度为 100

μg/g。在光、水和氧的存在下分解出酸性物质，对金属有腐蚀性，一般添加10～500μg/g的胺或苯酚衍生物作为抗分解剂。

工业上大多采用氧氯化法[1,2]或C_1～C_3烃类氯化法制备[3]。前者以二氯乙烷为原料，经下述反应制得：



后者是用甲烷、乙烷、丙烷等为原料，在550～700℃时氯化热解制得。

用作溶剂、干洗剂及金属表面清洁剂等。也是制三氯乙烯和含氟有机物的中间体。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第1卷．北京：化学工业出版社，1989.602

[2] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1979.604～611

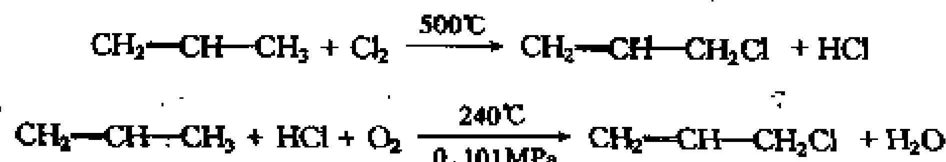
[3] 刘冲等．石油化工手册：(3)基本有机原料篇．北京：化学工业出版社，1987.338～339

(17) 烯丙基氯 allyl chloride [107－05－1]



C_3H_5Cl，相对分子质量76.5。系统名3－氯－1－丙烯。无色易挥发的可燃液体，有腐蚀性和刺激性。mp －134.5℃。bp 45℃。d_4^{20}0.9382。n_D^{20}1.4154。闪点－31.7℃(闭杯)。自燃温度391.67℃。临界温度240.7℃。临界压力4.72MPa。在空气中的爆炸极限3.3%～11.2%(体积分数)。不溶于水，能与乙醇、乙醚、氯仿及石油醚等混溶。蒸气强烈刺激眼、鼻、喉等粘膜，长期吸入会引起肝、肺、肾的严重损伤。空气中最大允许浓度为1μg/g。

工业上广泛采用丙烯的高温氯化法[1,2]或氧氯化法[3]生产。



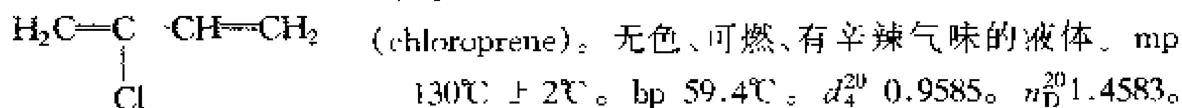
是重要的化工中间产品，主要用于合成环氧氯丙烷、甘油、环氧树脂、医药和香料等。

[1] Sherwood W P. Ind Chem, 1960, 36(11): 542～546

[2] 刘冲等．石油化工手册：(3)基本有机原料篇．北京：化学工业出版社，1987.408

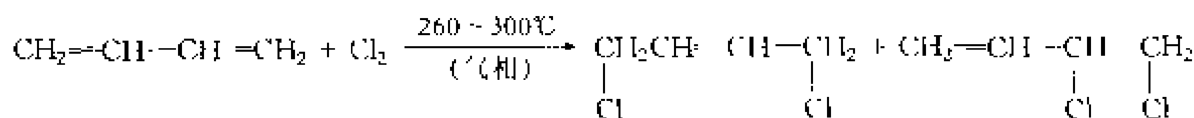
[3] U S Pat. 2 966 525(1959)

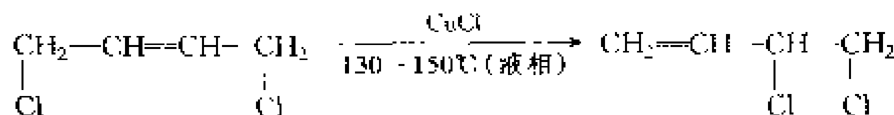
(18) 2-氯-1,3-丁二烯 2-chloro-1,3-butadiene[126-99-8]

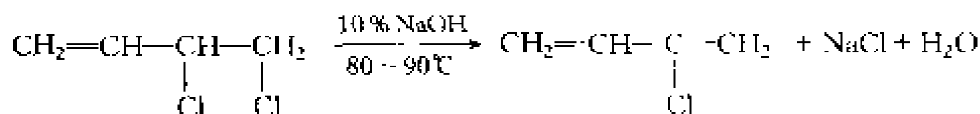


C_4H_5Cl，相对分子质量 88.54。亦称氯丁二烯(chloroprene)。无色、可燃、有辛辣气味的液体。mp -130℃±2℃。bp 59.4℃。d_4^{20} 0.9585。n_D^{20}1.4583。闪点 -20℃(开杯)。在空气中的爆炸极限 2.5%～12%。是强烈的挥发性麻醉剂，刺激呼吸道，损伤肝、肾，并损害生殖细胞。空气中最大允许浓度为 25μg/g。

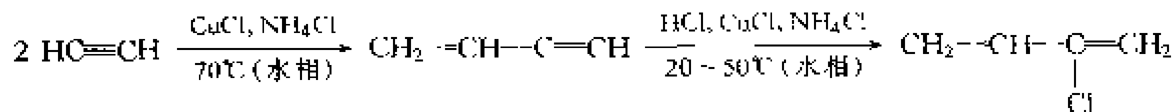
工业上主要采用丁二烯法[1]和乙炔法[2]制备。前者包括丁二烯的氯化、异构化和脱氯化氢。







乙炔法反应如下：

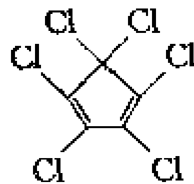


易聚合为聚氯丁二烯树脂，主要用于制备氯丁橡胶。与苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸等共聚，可改进氯丁橡胶的耐寒性和加工性能等。

[1] Prescott H J. Chem Eng, 1971, 78(3): 47～49

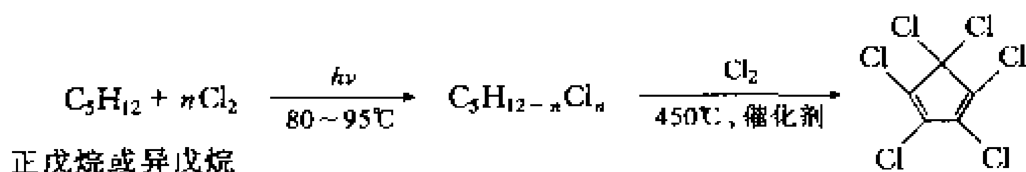
[2] U S Pat. 2 984 690(1957)

(19) 六氯环戊二烯 hexachlorocyclopentadiene [77-47-4]

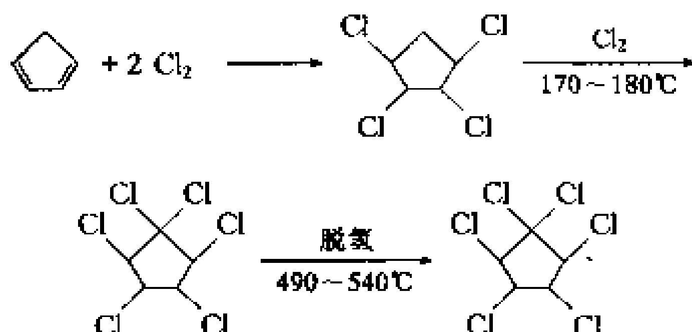


C_5Cl_6，相对分子质量 272.80。亦称全氯环戊二烯。黄绿色液体，有强烈刺激性。不燃。mp -9℃。bp 239℃。d_4^{25}1.7019。n_D^{20}1.5658。不溶于水，溶于乙醚、四氯化碳等。在三氯化铁等作用下，加热至 90～95℃，可生成二聚体。与皮肤接触通过血液引起中毒，对肝脏有危害作用。

石油裂化所得的环戊烷、异戊烷、正戊烷等经光氯化和高温氯化制得[1～3]。



亦可将环戊二烯氯化为四氯环戊烷，再经高温氯化、脱氢制得[4]。



主要用于制造有机氯杀虫剂，如硫丹[5]（商品名 Malix）等。

[1] 马歇尔·西蒂格编．农药制造方法．张立言译．北京：燃料化学工业出版社，1972．64～66

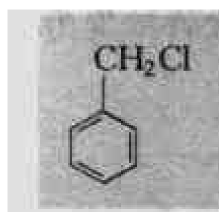
[2] U S Pat. 2 960 543(1960)

[3] Guseinov M M, et al. C A.78, 83 865 v(1973)

[4] U S Pat. 2 900 420(1959)

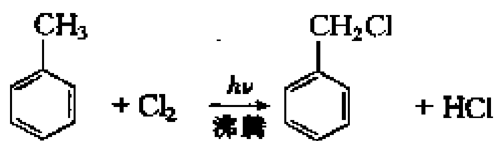
[5] 精细化学品辞典编辑委员会编．精细化学品辞典．禹茂章等译校．北京：化学工业出版社，1989．1045

(20) 苄基氯 benzyl chloride [100－44－7]



C_7H_7Cl，相对分子质量 126.58。亦称氯化苄。无色、强折光性液体，有刺激气味和催泪性。mp －48～－43℃。bp179℃。d_{20}^{20} 1.100。n_D^{15}1.5415。闪点 67.2℃（闭杯）。在空气中的爆炸极限 1.1%～14%（体积分数）。不溶于水，能与乙醇、乙醚及氯仿混溶。对眼睛、皮肤、呼吸道及粘膜有强刺激性，并能抑制中枢神经系统。空气中最高允许浓度为 1μg/g。

工业上用甲苯氯化法制备[1,2]。



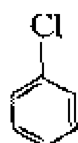
在有机合成中用作苄基化剂，用于制备阳离子表面活性剂、染料、香料、摄影用显像剂及增塑剂等。

[1] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New

York: Wiley - Interscience, 1975, 145～148

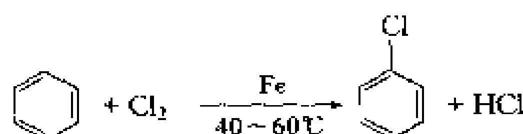
[2] 刘冲等．石油化工手册:(3)基本有机原料篇．北京:化学工业出版社，1987.576～578

(21) 氯苯 chlorobenzene [108-90-7]



C_6H_5Cl，相对分子质量 112.56。无色、强折光性液体，具有杏仁味。可燃。mp -45℃。bp 131.6℃。d_4^{20} 1.107。n_D^{20} 1.5248。闪点 29.44℃(闭杯)。在空气中的爆炸极限 1.3%-7.1%(体积分数)。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯等。可抑制中枢神经系统，引起麻醉作用。空气中最高允许浓度为 75μg/g。

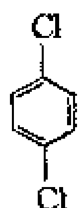
在铁的催化下，由苯氯化制得[1]。



用于制备苯酚、苯胺、硝基氯苯等。也用作涂料的溶剂及传热介质等。

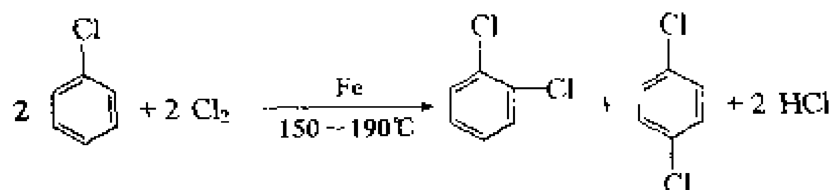
[1] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley - Interscience, 1975.258～265

(22) 对二氯苯 *p*-dichlorobenzene [106-46-7]



$C_6H_4Cl_2$，相对分子质量 147.01。系统名 1,4-二氯苯。无色晶体，有特殊气味。mp 53.5℃。bp 173.7℃。d_4^{20} 1.2475。n_D^{60} 1.5285。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿及二硫化碳等。常温下可升华，其蒸气刺激皮肤、粘膜和眼睛。空气中最高允许浓度为 75μg/g。

工业上，它是氯苯生产中的副产物[1,2]。



蒸馏分出氯苯后，用结晶分离法可获得对二氯苯。

用作熏蒸杀虫剂、织物防蛀剂。也用于有机合成，如作为冰染染料(2,5-二氯苯胺)的原料等。还可作溶剂。

[1] Lowenheim A F, et al. Faith, Keyes and Clark's Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley - Interscience, 1975.258～265

[2] 刘冲等．石油化工手册:(3)基本有机原料篇．北京:化学工业出版社，

1987.568－569

(23) **二溴甲烷** dibromomethane [74－95－3]



相对分子质量173.86。无色液体。mp－52.7℃。bp 97℃。d_4^{20} 2.4956。n_D^{20} 1.5419。蒸气对空气的相对密度为6.05。在水中的溶解度(g/1000g水)为：11.70(15℃)，11.93(30℃)，能与乙醇、乙醚及丙酮混溶。吸入蒸气有头痛、眩晕等中毒症状，长时间吸入可引起痉挛及狂癫等症。空气中最高允许浓度为20μg/g。

将二氯甲烷用氢溴酸溴化得二溴甲烷与氯溴甲烷的混合物，再经精馏可得纯度为99.8%的二溴甲烷[1,2]。



$$2\ CH_2Cl_2 + 3\ HBr \xrightarrow[35\sim50℃]{\text{无水}\ AlCl_3} CH_2Br_2 + ClBrCH_2 + 3\ HCl$$

是有机合成的原料。还可用作选矿剂以分离贵重金属。作为填充剂，用于溴钨灯泡的制造中，以提高光效、延长灯泡的使用期等。

[1] U S Pat. 2 553 518(1951)

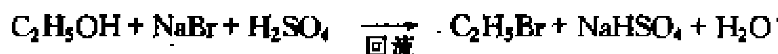
[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第1卷．北京：化学工业出版社，1989.685～686

(24) **溴乙烷** bromoethane [74－96－4]



C_2H_5Br，相对分子质量108.98。亦称乙基溴。无色、可燃、挥发性液体，曝露在空气中或见光易变为黄色液体。mp－119℃。bp38.4℃。d_4^{20}1.4612。n_D^{20}1.4242。自燃温度511℃。在空气中的爆炸极限6.75%－11.25%(体积分数)。在水中的溶解度(g/100ml水)为：1.067(0℃)，0.965(10℃)，0.914(20℃)，0.896(30℃)，可与乙醇、乙醚、氯仿等混溶。刺激呼吸道，高浓度的蒸气有麻醉作用，长时间吸入损伤肝、肾。空气中最高允许浓度为200μg/g。

目前多采用乙醇与氢溴酸反应制得[1]，或在硫酸存在下，乙醇和溴化钠反应而得，实验室亦用此法制备[2]。



$$C_2H_5OH + NaBr + H_2SO_4 \xrightarrow[\text{回流}]{} C_2H_5Br + NaHSO_4 + H_2O$$

也可在溴中加入无水乙醇和硫磺，使溴与乙醇作用而得[3]。



$$3\ Br_2 + S + 4\ H_2O \longrightarrow 6\ HBr + H_2SO_4$$



$$HBr + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5Br + H_2O$$

主要用作有机合成中的乙基化剂。还可作油脂、橡胶、蜡等的溶剂和脱漆

剂、萃取剂等。

[1] 刘坤等．石油化工手册：(3)基本有机原料篇．北京：化学工业出版社，1987.340－341

[2] Kamm O, et al. Organic Syntheses Coll Vol 1. New York: John Wiley & Sons Inc, 1941.29

[3] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1985.45

(25) 1,1,2,2－四溴乙烷 1,1,2,2－tetrabromoethane [79－27－6]

$Br_2CHCHBr_2$

$C_2H_2Br_4$，相对分子质量 345.70。亦称四溴化乙炔，缩写 TBE。无色或淡黄色、强折光、重质液体，有樟脑及碘仿的气味。mp 0℃。bp 243.5℃（分解），151℃/7.20 kPa。d_4^{20} 2.9640。n_D^{20}1.6380。难溶于水，在水中的溶解度(g/100mL 水)为：0.0651(30℃)，0.28(80℃)。能与乙醇、乙醚、氯仿及冰醋酸等混溶。有刺激和麻醉作用，当空气中的浓度为 1μg/g、接触 7h，或浓度为 16μg/g、接触 10min，都会引起肝脏的严重损伤。

工业上采用乙炔与溴加成法生产[1]。反应温度低于 50℃，由于四溴化乙炔受热易分解，须采用减压蒸馏分离。

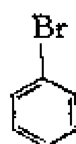


$$HC \equiv CH \xrightarrow{Br_2} BrCH{=}CHBr \xrightarrow{Br_2} Br_2CHCHBr_2$$

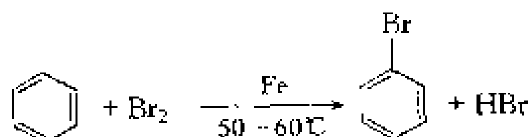
可作阻燃剂、熏蒸剂、浮选剂和溶剂等。还可作医药、染料中间体等的原料。

[1] Brit Pat. 889 649(1962)

(26) 溴苯 bromobenzene [108－86－1]



C_6H_5Br，相对分子质量 157.02。无色强折光液体，mp －30.6℃。bp156.2℃。d_4^{20}1.4952。n_D^{20}1.5602　闪点 51℃。不溶于水，溶于乙醇和乙醚，25℃时溶解度(g/100g 溶剂)分别是 10.4 和 71.3。对皮肤、粘膜的刺激性比氯苯强，有麻醉性。在催化剂铁屑作用下，用苯溴化制备[1,2]。



主要用于有机合成，特别是制成苯基溴化镁，在合成上有广泛的应用。还可用作油脂、蜡等的溶剂和糠醛的萃取剂。

[1] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc,

1989.213

[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 上卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.135～136

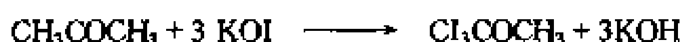
(27) 碘仿 iodoform [75－47－8]

CHI_3 相对分子质量393.78。系统名三碘甲烷。亮黄色有光泽的晶体或粉末，有滑腻感，有刺激性辛辣气味。能升华。mp119℃。d_4^{20}4.008。加热至高于熔点时分解析出碘。能随水蒸气挥发。不溶于水，易溶于苯、丙酮等，微溶于石油醚。1g碘仿可溶在60mL冷乙醇中。

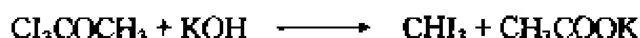
通常用丙酮或乙醇与碘化钾、次氯酸钠的水溶液作用制得[1]。



$$KI + NaOCl \longrightarrow KOI + NaCl$$



$$CH_3COCH_3 + 3\,KOI \longrightarrow CI_3COCH_3 + 3KOH$$



$$CI_3COCH_3 + KOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3COOK$$

亦可用氯仿和碘甲烷[2]或电解法[3]等来制备。

碘仿为医药用品，供消毒防腐用。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 上卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.130

[2] Hinkam P S. J Am Chem Soc, 1945, 67: 1642

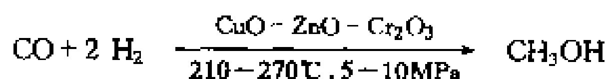
[3] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989.796

(三) 醇、酚、醚及其衍生物

(1) 甲醇 methanol [65－56－1]

CH_3OH CH_4O，相对分子质量32.04。俗称木醇或木精。无色液体，有类似酒精的气味。mp －93.9℃。bp 65.15℃。d_4^{20}0.7914。n_D^{20}1.3288。闪点16℃。能与水互溶，与水不形成共沸混合物。一般甲醇纯度可达99%，加入适量的镁，经蒸馏可得无水甲醇。溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯及多种有机溶剂。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限6.0%～36.5%（体积分数）。有毒，误服5～10mL可致严重中毒，15mL可致失明，30mL左右可致死。空气中允许浓度为5mg/m³。

最早是从干馏木材的馏出液中分离得到的。工业上几乎是全部采用一氧化碳催化加氢的方法制备[1－5]：



$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[210-270℃,\,5-10MPa]{CuO-ZnO-Cr_2O_3} CH_3OH$$

是重要的有机化工原料，主要用于制造甲醛。也是生产甲基叔丁基醚、乙酸、甲胺、甲酯等的原料；还是生产多种医药和农药的原料。甲醇还是重要溶剂；也可掺入汽油作为燃料使用。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全 第2卷．北京：化学工业出版社，1989．14～17

[2] Hydrocarbon Processing, 1977, 56(11): 182

[3] Hydrocarbon Processing, 1970, 49(11): 183

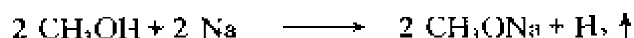
[4] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．308～310

[5] 卡拉华耶夫 M M 等著．甲醇的生产．孟广铨译．北京：化学工业出版社，1980．79～145

(2) 甲醇钠 sodium methoxide

CH_3ONa 相对分子质量 54.03。亦称甲氧基钠。白色粉末。对湿气敏感，遇水分解成甲醇与氢氧化钠。溶于甲醇。

实验室由甲醇与金属钠反应制备[1~3]：



$$2\,CH_3OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3ONa + H_2\uparrow$$

工业上由甲醇与氢氧化钠反应制备[4]：



$$CH_3OH + NaOH \xrightleftharpoons{85-100℃,\ 29\%} CH_3ONa + H_2O$$

主要用于医药工业，是合成维生素 A、维生素 B_1、磺胺嘧啶、长效磺胺等的原料。还可用作强碱性催化剂。

[1] 有机化学实验技术编写组．有机化学实验技术．北京：科学出版社，1978．33～34

[2] Baumgarten H E. Organic Syntheses Coll Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1971.92

[3] Monson R S. Advanced Organic Synthesis. New York: Academic Press Inc, 1971.88

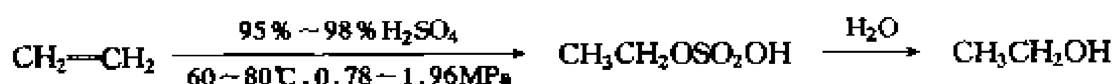
[4] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北京：化学工业出版社，1985．130

(3) 乙醇 ethanol [64－17－5]

CH_3CH_2OH C_2H_6O，相对分子质量 46.07。俗称酒精。无色有香味而刺鼻的液体。mp －117.3℃、bp78.5℃。d_4^{20}0.7893。n_D^{30}1.3611。闪点 21.1℃（开杯）。能与水混溶，溶于苯、乙醚、丙酮等。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 3.5%～18.0%（体积分数）。LD_{50} 10.8g/kg（大鼠，经口）。

普通酒精是95.6%(质量分数)乙醇和4.4%水形成的共沸混合物(bp 78.15℃),用分馏方法不能除去其中的水分。要制备无水乙醇,实验室常采用加入氧化钙回流,然后将乙醇蒸出,可得到99.5%的乙醇,再用镁处理而得到99.95%乙醇[1]。工业上则是利用苯与95.6%的乙醇进行共沸蒸馏制取无水乙醇,于64.85℃蒸出苯、乙醇和水三元共沸物(含苯74.1%、乙醇18.5%、水7.4%),然后于68.25℃蒸出苯和乙醇二元共沸物(含乙醇32.41%、苯67.59%),最后蒸出78.5℃的馏分则是无水乙醇[2,3]。

工业上是利用发酵法和合成法生产。发酵法是生产乙醇的经典方法。合成法是以乙烯为原料,有间接水合法和直接水合法。间接水合法也称硫酸酯法,是用浓硫酸吸收乙烯生成硫酸酯后再水解而得[4]:



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[60\sim80℃,0.78\sim1.96MPa]{95\%\sim98\%\ H_2SO_4} CH_3CH_2OSO_2OH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH$$

直接水合法是在磷酸硅藻土催化下乙烯直接水合生成乙醇[4],这是合成乙醇的主要方法。



$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[265℃,70.93MPa]{H_3PO_4} CH_3CH_2OH$$

是重要的化工原料之一,可制造乙醛、乙酸、乙胺、羧酸乙酯、乙醚、乙醇钠等多种化工产品。还是一种重要的溶剂,大量应用于油漆、染料、医药和油脂等工业中。也用作消毒剂及杀菌剂。

[1] 兰州大学有机化学教研室等编.有机化学实验.北京:人民教育出版社,1978.187～189

[2] 李鹤廷等编著.合成乙醇.北京:化学工业出版社,1985.222～241

[3] 魏文德主编.有机化工原料大全 第2卷.北京:化学工业出版社,1989.34

[4] 章思规主编.精细有机化学品技术手册 下册.北京:科学出版社,1992.946～947

(4) 乙醇钠 sodium ethoxide [141-52-6]

CH_3CH_2ONa

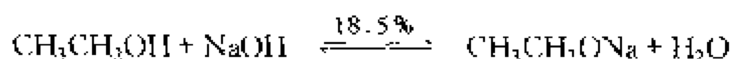
C_2H_5NaO,相对分子质量68.05。又称乙氧基钠。白色或微黄色粉末。溶于乙醇。遇水分解成氢氧化钠和乙醇,有吸湿性。无毒。

实验室由无水乙醇与金属钠反应制备[1~3]:



$$2\ CH_3CH_2OH + 2\ Na \longrightarrow 2\ CH_3CH_2ONa + H_2\uparrow$$

工业上由乙醇和氢氧化钠反应制得[4],为使平衡有利于醇钠的生成,可加入苯,利用共沸蒸馏除水的方法促使反应完成。



用于医药和农药等生产中，如合成巴比妥、苯巴比妥、保泰松、乙胺嘧啶、甲基多巴等。还用作强碱性催化剂。

[1] 有机化学实验技术编写组．有机化学实验技术．北京：科学出版社，1978.33～34

[2] Fieser L. F, et al. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967.1065～1066

[3] Monson R S. Advanced Organic Synthesis. New York: Academic Press Inc, 1971.88

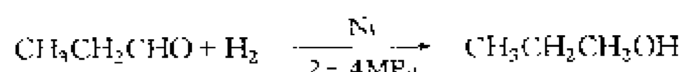
[4] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992.1583

(5) 正丙醇 *n*－propanol [71－23－8]

$CH_3CH_2CH_2OH$

C_3H_8O，相对分子质量 60.10。系统名 1－丙醇。无色易燃液体。mp－126.5℃。bp97.4℃。d_4^{20}0.8035。n_D^{20}1.3850。闪点 25℃。能与水、乙醇和乙醚混溶。与水能形成共沸混合物(含水 28.3%)，共沸点 87℃。与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 2.1%～13.5%(体积分数)。属低毒类，LD_{50}1.9g/kg(大鼠，经口)。

工业上由乙烯、氢气和一氧化碳经羰基合成制备丙醛(见丙醛词条)，然后加氢而得[1-3]：



主要用作溶剂和有机合成中间体，用于生产增塑剂、香料、医药、农药、化妆品和饲料添加剂等。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全 第2卷．北京：化学工业出版社，1989.47～48

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992.1513

[3] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 19. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1982.199

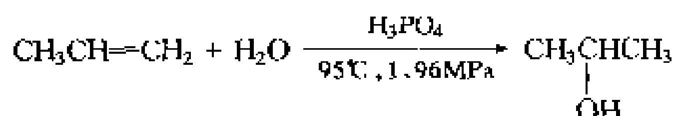
(6) 异丙醇 *i*－propanol [67－63－0]

$$CH_3CH(OH)CH_3$$

C_3H_8O，相对分子质量 60.10。系统名 2－丙醇。无色具有特殊醇味的可燃液体。mp－89.5℃。bp 82.4℃。d_4^{20}0.7855。n_D^{20}1.3775。闪点 22℃。能与水、乙醇、乙醚及氯仿混溶。与水能形成共沸混合物(含水 13%)，共沸点 80.4℃。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 3.8%～10.2%(体积分

数）。属微毒类，LD_{50}5.8g/kg（大鼠，经口）。

丙烯直接水合法已成为工业生产异丙醇的一种重要方法，由丙烯和水在磷酸硅藻土[1]或离子交换树脂[2]催化下直接水合制备：



广泛用作溶剂。还用于生产丙酮、异丙酯类和异丙胺类等有机化工原料。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.1513

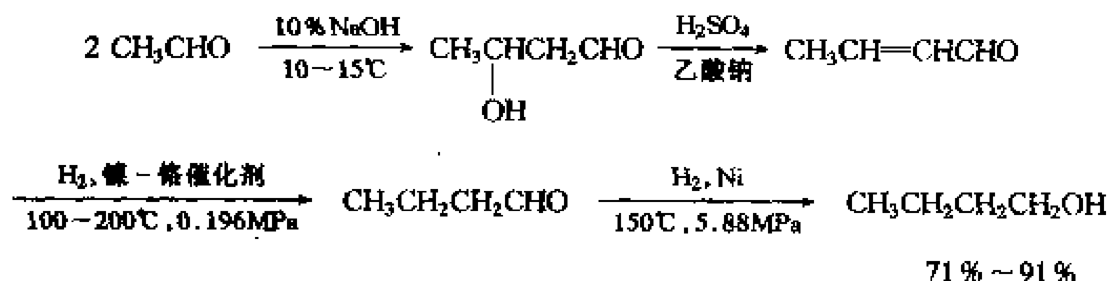
[2] Hydrocarbon Processing，1979，58(11)：181

(7) 正丁醇 *n*－butanol [71－36－3]

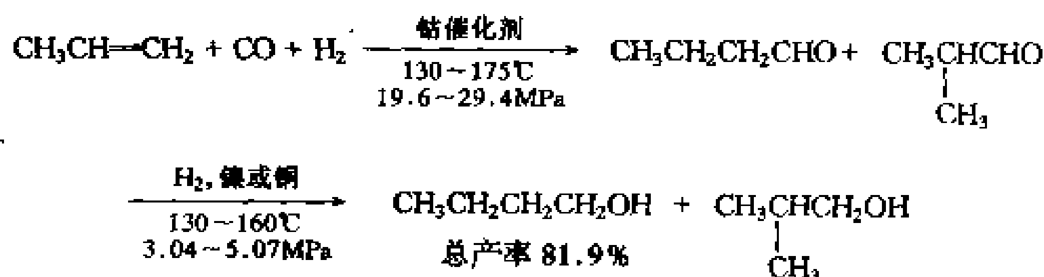
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

$C_4H_{10}O$，相对分子质量74.12。系统名1－丁醇。无色液体。mp －89.5℃。bp 117.2℃。d_4^{20}0.8098。n_D^{20}1.3993。闪点35～35.5℃。略溶于水，在水中溶解度为7.08g/100g水（30℃）。可与水形成共沸混合物（含水37%），共沸点92℃。溶于乙醇、乙醚等。蒸气与空气可形成爆炸性混合物，爆炸极限1.45%～11.25%（体积分数）。属低毒类，LD_{50}4.36g/kg（大鼠，经口）。

工业上由乙醛经羟醛缩合制备[1]：



目前主要由丙烯经羰基合成制取丁醛，然后再加氢则得丁醇和副产物异丁醇（正丁醇：异丁醇＝3～4：1）[2,3]：



是重要的溶剂。也是重要的化工原料，主要用于生产增塑剂邻苯二甲酸二丁酯，还可生产丁酸、丁胺及各种丁酯等有机化工原料，广泛应用于医药、香

料等工业中。

[1] 刘冲等．石油化工手册：(3)基本有机原料篇．北京：化学工业出版社，1987.432～433

[2] 同[1]，433～438

[3] Hydrocarbon Processing，1979，58(11)：172

(8) 异丁醇 *i* – butanol [78 – 83 – 1]

CH_3CHCH_2OH (2位上连 CH_3)

$C_4H_{10}O$，相对分子质量 74.12。系统名 2 – 甲基 – 1 – 丙醇。无色具有特殊气味的液体。mp – 108℃。bp108.1℃。d_4^{20}0.8018。n_D^{20}1.3955。闪点 27.5℃。在水中溶解度为 7.5g/100g 水(30℃)，可与水形成共沸混合物(含水 33%)，共沸点 90℃。溶于乙醇、乙醚等。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸下限 2.4%(体积分数)。属低毒类，LD_{50}2.46g /kg(大鼠，经口)。

工业上是以丙烯羰基合成正丁醇时的副产物形式得到[1,2](见正丁醇词条)。

用作溶剂。也是有机合成的原料，如合成乙酸异丁酯、抗氧剂 4 – 甲基 – 2,6 – 二叔丁基苯酚、石油添加剂、增塑剂等。

[1] 刘冲等．石油化工手册：(3)基本有机原料篇．北京：化学工业出版社，1987.433～438

[2] 王锦惠等．羰基合成．北京：化学工业出版社，1987.205～268

(9) 仲丁醇 *s* – butanol [78 – 92 – 2]

$CH_3CH_2CHCH_3$ (3位上连 OH)

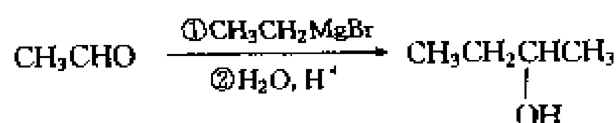
$C_4H_{10}O$，相对分子质量 74.12。系统名 2 – 丁醇。无色带有薄荷香味的液体。略溶于水，在水中溶解度为 18g/100g 水(30℃)，可与水形成共沸混合物(含水 32%)，共沸点 88.5℃。能与醇、醚混溶。分子中有一个手性碳原子，能以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。

(+) – 仲丁醇[4221 – 99 – 2]：右旋体。mp 0℃，bp 99.5℃，d_4^{20}0.8080，n_D^{20}1.3954，$[\alpha]_D^{20}$ + 13.9°。

(–) – 仲丁醇[78 – 92 – 2]：左旋体。bp 99.5℃，d_4^{20}0.8070，n_D^{20}1.3795，$[\alpha]_D^{20}$ – 13.9°。

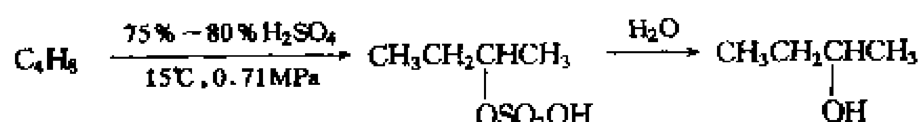
(±) – 仲丁醇[78 – 92 – 2]：外消旋体。bp99.5℃，45.5℃/8.0kPa，d_4^{20}0.8063，n_D^{20}1.3978。属微毒类，LD_{50}6.48g/kg(大鼠，经口)。

实验室由乙醛和乙基溴化镁加成、水解制备：

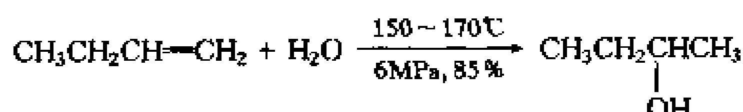


$$CH_3CHO \xrightarrow[②H_2O,\ H^+]{①CH_3CH_2MgBr} CH_3CH_2CH(OH)CH_3$$

工业上由丁烯(1－丁烯和2－丁烯)与硫酸反应,经硫酸仲丁酯,然后水解而得[1,2]:



也可由丁烯直接水合生产[3]:



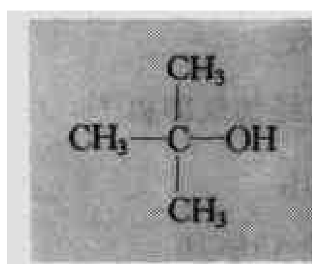
主要用于生产丁酮、乙酸仲丁酯等,亦用作溶剂。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京:化学工业出版社,1989.62

[2] Hydrocarbon Processing, 1975, 54(11):118

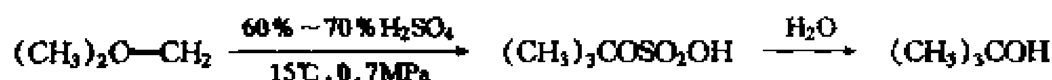
[3] 刘冲等．石油化工手册:(3)基本有机原料篇．北京:化学工业出版社,1987.482

(10) 叔丁醇 *t*－butanol [76－65－0]



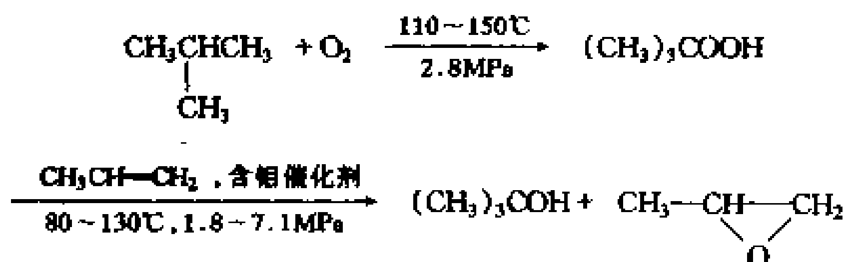
$C_4H_{10}O$,相对分子质量74.12。系统名2－甲基－2－丙醇。带有樟脑气味的无色晶体或液体。mp25.5℃。bp82.3℃,20℃/4.1kPa。d_4^{20}0.7887。n_D^{20}1.3878。闪点8.9℃。与水互溶,能与水形成共沸混合物(含水21.76%),共沸点79.92℃。溶于乙醇、乙醚等。属低毒类,LD_{50}3.5g/kg(大鼠,经口)。

工业上采用异丁烯的间接水合法或直接水合法制备[1]:





也可由丙烯、丁烷共氧化法制备[1,2]:

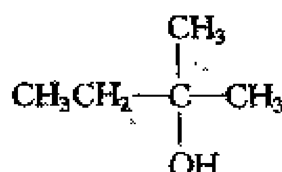


主要用于生产叔丁基氯、叔丁基苯酚、叔丁基胺等叔丁基化合物和人造麝香。也可用作溶剂。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991.349

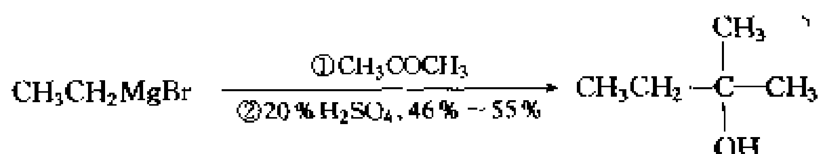
[2] Weissemel K 等著．工业有机化学：重要原料和中间体．白凤娥等译．北京：化学工业出版社，1982.174～175

(11) 叔戊醇 *t*－amylalcohol [75－85－4]

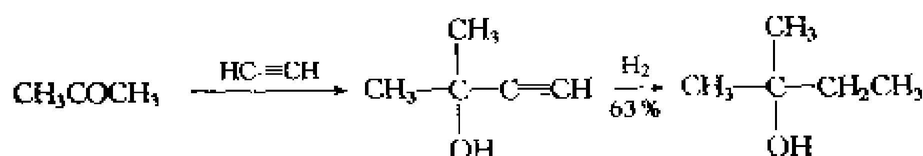


$C_5H_{12}O$，相对分子质量 88.15。系统名 2－甲基－2－丁醇。无色液体。mp －8.4℃。bp102℃，50℃/8.0kPa。d_4^{25}0.8059。n_D^{20}1.4052。闪点 24℃（开杯）。微溶于水，与水能形成共沸混合物（含水 27.5%），共沸点 87.4℃。能与乙醇、乙醚、苯、氯仿、甘油等混溶。属低毒类，LD_{50} 1g/kg（大鼠，经口）。

实验室由乙基溴化镁和丙酮加成后再水解制备[1]：



工业上由丙酮和乙炔经炔酮化反应生成乙炔基异丙醇，后者经加氢即得[2]：

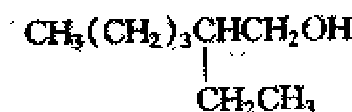


用于生产农药、茚烷麝香以及制造彩色胶片成色剂等。

[1] 兰州大学化学系有机化学教研组等编．有机化学实验．北京：人民教育出版社，1978.214～215

[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北京：化学工业出版社，1985.88～89

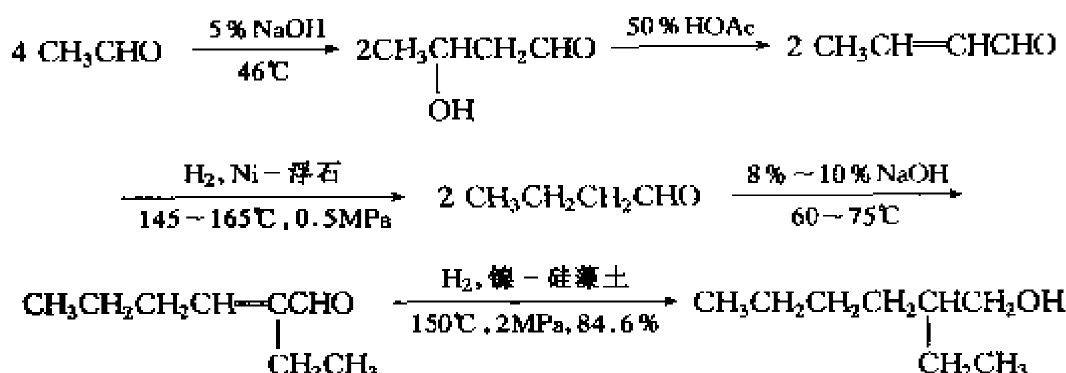
(12) 2－乙基－1－己醇 2－ethyl－1－hexanol [104－76－7]



$C_8H_{18}O$，相对分子质量 130.23。工业上称为异辛醇、辛醇。无色有特殊气味的液体。mp＜－76℃。bp185℃，84～86℃/2.0kPa。d_4^{20}0.8324。n_D^{20}1.4328。闪点 77℃。不溶于水，与水能形成共沸混合物（含水 20%），共沸点 99.1℃。溶于乙醇、乙醚、氯仿等。属低毒类。

工业上由乙醛经缩合脱水和催化加氢首先制备正丁醛，后者再经缩合、脱

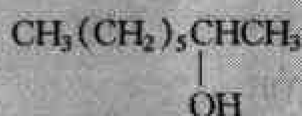
水和催化加氢即得[1]。



主要用于制备聚氯乙烯耐寒增塑剂，亦用于制备消泡剂、抗氧剂、渗透剂、润滑剂等。还是良好的溶剂。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.997

(13) 2－辛醇 2－octanol [4128－31－8]



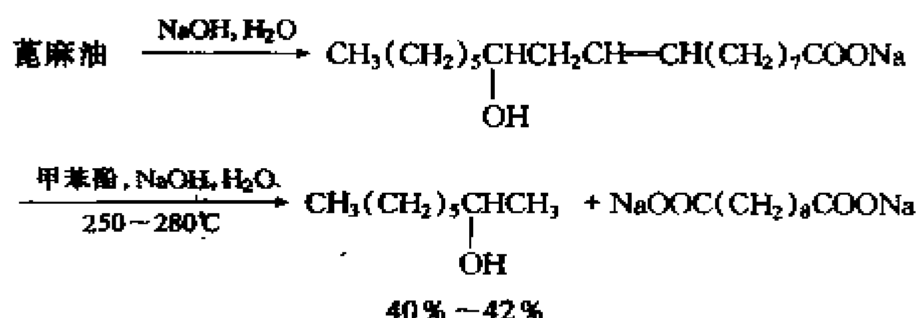
$C_8H_{18}O$，相对分子质量 130.23。无色液体。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等。属低毒类，$LD_{50}>3.2g/kg$（大鼠，经口）。分子中有一个手性碳原子，能以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。

（＋）－2－辛醇[6169－06－8]：右旋体。bp86℃/2.7kPa，d_4^{20}0.8216，n_D^{20}1.4264，$[\alpha]_D^{17}+9.9°$。

（－）－2－辛醇[5978－70－1]：左旋体。bp86℃/2.7kPa，d_4^{20}0.8201，n_D^{20}1.4262，$[\alpha]_D^{17}-9.9°$。

（±）－2－辛醇[4128－31－8]：外消旋体。mp－31.6℃，bp180℃，87℃/2.7kPa，d_4^{20}0.8193，n_D^{20}1.4203。

实验室和工业上均由蓖麻油制备[1,2]。



用于制备增塑剂、合成纤维油剂、消泡剂、农药乳化剂和煤矿用浮选剂等。

[1] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol Ⅰ. 2nd ed. N Y: Queens College, Flushing, 1956.366～370

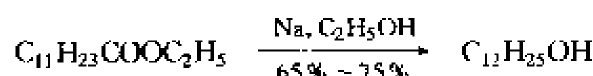
[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992．1420

(14) 月桂醇 lauryl alcohol [112－53－8]

$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$

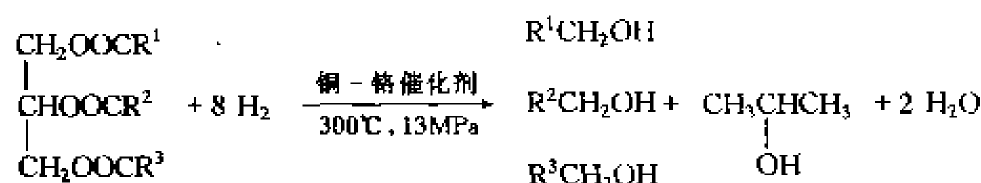
$C_{12}H_{26}O$，相对分子质量186.34。系统名1－十二醇。无色晶体或浅黄色液体，具有月下香及紫罗兰香气。mp26℃。bp255～259℃，150℃/2.7kPa。d_4^{24}0.8309。闪点126.67℃。不溶于水，溶于乙醇、乙醚。属微毒类，LD_{50}＞12.8g/kg（大鼠，经口）。

实验室是由椰子油制得的月桂酸乙酯用金属钠和无水乙醇还原制备[1]：



$$C_{11}H_{23}COOC_2H_5 \xrightarrow[65\%\sim75\%]{Na,\ C_2H_5OH} C_{12}H_{25}OH$$

工业上由椰子油经高压氢化制备[2]：



$$\begin{matrix} CH_2OOCR^1 \\ | \\ CHOOCR^2 \\ | \\ CH_2OOCR^3 \end{matrix} + 8\ H_2 \xrightarrow[300℃,\ 13MPa]{铜－铬催化剂} \begin{matrix} R^1CH_2OH \\ R^2CH_2OH + \\ R^3CH_2OH \end{matrix} \begin{matrix} CH_3CHCH_3 \\ | \\ OH \end{matrix} + 2\ H_2O$$

$$\begin{matrix} R^1CH_2OH \\ R^2CH_2OH \\ R^3CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[0.8\sim1.07MPa]{减压蒸馏} \begin{matrix} C_8\sim C_{10}醇\ 15\% \\ C_{12}\sim C_{14}醇\ 70\% \\ C_{16}\sim C_{18}醇\ 12\% \end{matrix}$$

用于合成高效洗涤剂、表面活性剂、增塑剂、浮选剂、植物生长调节剂和油添加剂等，也用于皂用香精中。

[1] Blatt A H. Organic Syntheses Coll Vol Ⅱ. N Y: Queens College, Flushing, 1955.372～374

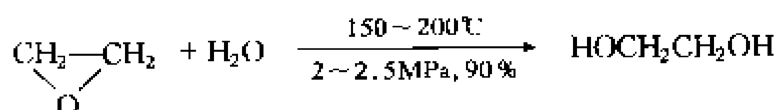
[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北京：化学工业出版社，1985.95

(15) 乙二醇 ethylene glycol [107－21－1]

$HOCH_2CH_2OH$

$C_2H_6O_2$，相对分子质量62.07。俗称甘醇。无色有甜味的粘稠液体。mp－11.5℃。bp198℃，93℃/1.73kPa。d_4^{20}1.1088。n_D^{20}1.4318。闪点116℃。能与水、乙醇、丙酮混溶，溶于甘油、乙酸等，几乎不溶于苯、二硫化碳、氯仿、四氯化碳等。有吸水性。属低毒类，LD_{50}5.89～13.4g/kg（大鼠，经口）。

工业上主要用环氧乙烷水合法制备[1,2]：



其生产装置几乎完全与乙烯氧化制环氧乙烷相配套。

主要用于生产聚酯——聚对苯二甲酸二乙二醇酯(聚酯纤维和聚酯塑料),也用于制备醇酸树脂。与水配制汽车冷却系统的抗冻剂和汽车发动机的防冻剂。还是常用的高沸点的溶剂及重要的化工原料。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京:科学出版社,1992.983

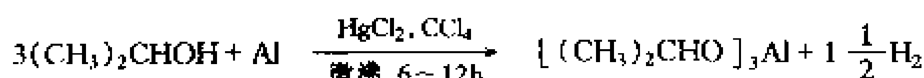
[2] 周敬思等．环氧乙烷与乙二醇生产．北京:化学工业出版社,1979.215~290

(16) 异丙醇铝 aluminium isopropoxide [555－31－7]

$(CH_3CHO)_3Al$（$CH(CH_3)$ 中的 CH_3 作为支链）

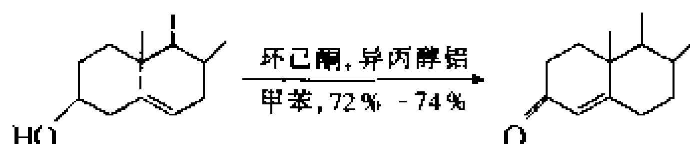
$C_9H_{21}AlO_3$,相对分子质量 204.24。白色吸湿性固体。mp118℃(125℃)。bp130～140℃/0.9kPa,140～150℃/1.6kPa。d1.035。溶于乙醇、异丙醇、乙醚、苯、甲苯、氯仿和四氯化碳等。易被水分解。

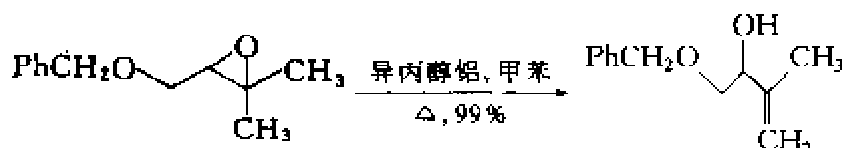
由异丙醇和铝在少量氯化汞和四氯化碳存在下加热制备[1,2],产率 90%～95%。



主要用于 Meerwein－Ponndorf 还原反应[3,4],它只还原羰基而不影响碳碳双键和硝基等易被还原的基团,具有选择性高的特点。也用于 Oppenauer 氧化[3,4]和使环氧化物重排成烯丙型醇[4]的反应中。例如:







[1] 王葆仁著．有机合成反应 上册．北京:科学出版社,1981.215

[2] 樊能廷编著．有机合成事典．北京:北京理工大学出版社,1992.857

[3] Fieser L F, et al. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967.35～37

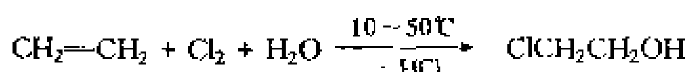
[4] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988. 256～257

[17] 2－氯乙醇 2－chloroethanol [107－07－37]

$ClCH_2CH_2OH$

C_2H_5ClO，相对分子质量 80.51。亦称 β－氯乙醇，简称氯乙醇。无色液体，略有醚的气味。mp －67.5℃。bp128℃，60℃/6.67kPa，44℃/2.66kPa，29℃/1.33kPa。d_4^{20}1.2003。n_D^{20}1.4419。闪点 40℃（开杯）。溶于水、乙醇、乙醚和丙酮，微溶于烃类溶剂（如辛烷和苯等）。蒸气和液体均有很高毒性，LD_{50}95mg/kg（家兔，经口）。吸入高浓度氯乙醇对体内器官及神经系统会造成严重损伤，甚至死亡，空气中含量应保持在 5μg/g 以下。亦应防止其液体与皮肤接触（橡皮手套不能起到保护作用），接触后应立即用肥皂洗涤，再用水冲洗。

工业上是利用次氯酸化反应将乙烯和氯气同时通入水中制备[1]：



$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \xrightarrow[HCl]{10\sim50℃} ClCH_2CH_2OH$$

主要用作有机合成中间体，如制造乙二醇、乙醇胺、硫代二甘醇、氯乙基乙烯基醚和乙二醇醚等。在医药工业中，可用于制造磷酸哌嗪、呋喃唑酮、四咪唑、驱蛔灵和普鲁卡因等[2]。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 2 卷．北京：化学工业出版社，1989. 165～166

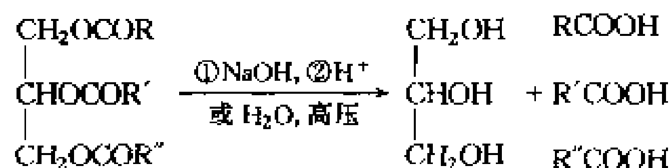
[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1985. 133

(18) 甘油 glycerol [56－81－5]

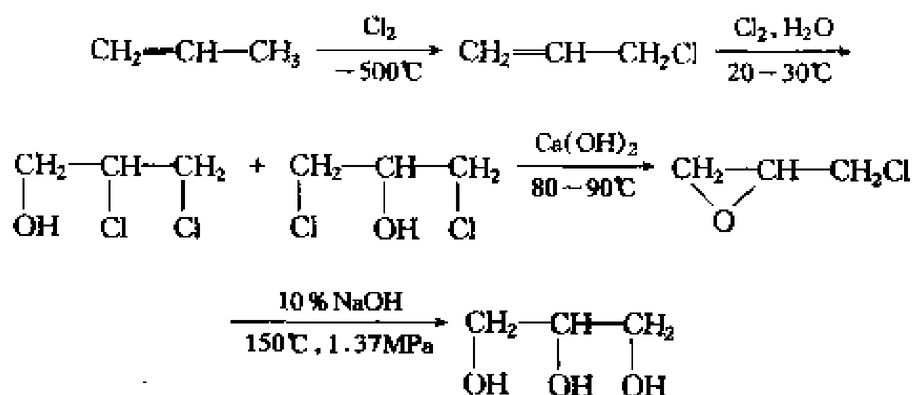
$$\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

$C_3H_8O_3$，相对分子质量 92.09。系统名 1，2，3－丙三醇，简称丙三醇，亦称 1，2，3－三羟基丙烷。无色无臭的粘性液体，略有甜味。正交晶形的片状体。mp18.17℃（20℃）。bp290℃（分解），243.2℃/26.6kPa，222.4℃/13.3kPa，208.1℃/8kPa，182.2℃/2.66kPa，147.9℃/0.53kPa，125.5℃/0.13kPa。d_4^{20}1.2613。n_D^{20}1.4746。吸湿性很强，能吸收空气中的水分。能与水、醇（如甲醇、乙醇等）、胺、杂环碱（如吡啶、喹啉等）互溶，微溶于乙醚，不溶于苯、氯仿和烃类。能溶解一些气体（如 H_2S，HCN 和 SO_2 等）和许多无机盐（如硫酸亚铁、氯化铁、硼砂和氯化锌等）。

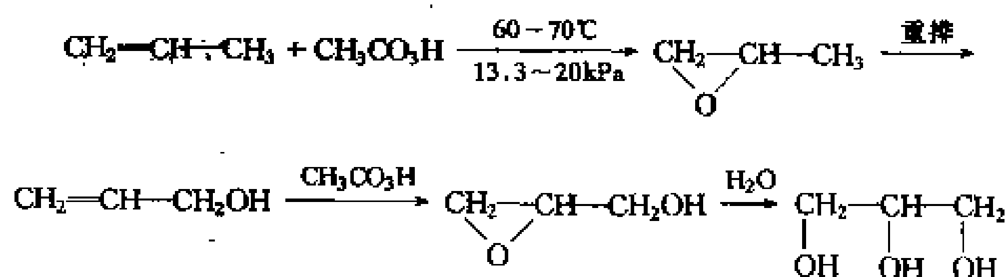
工业上通过以下三种途径生产[1]。由天然油脂皂化或高压水解制备：



由丙烯经氯化、次氯酸化、皂化、水解(丙烯氯化法)制备:



由丙烯用过氧乙酸氧化然后水解制备:



广泛用于日用和工业各部门。如用于制造炸药、药物、醇酸树脂,亦用于食品、皮革、纺织、化妆品、烟草等工业中。还可用作特殊场合的润滑剂、溶剂、助剂等,与水的混合物可用作抗冻剂。

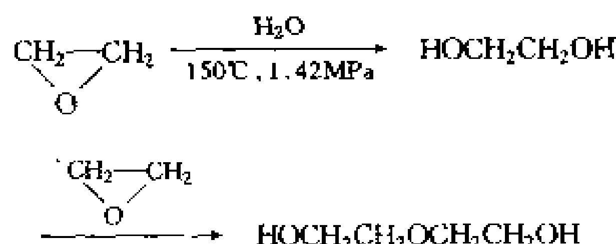
[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京:化学工业出版社,1989.139－148

(19) 二甘醇 diethylene glycol [111－46－6]

$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

$C_4H_{10}O_3$,相对分子质量 106.12。亦称一缩二乙二醇。无色无臭粘稠液体,有吸湿性。mp －10.5℃。bp245℃,133℃/1.82kPa。d_4^{15}1.1197,d_4^{20}1.1164。n_D^{20}1.4472。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮和乙二醇,不溶于苯和四氯化碳。

工业上是以环氧乙烷水合制乙二醇时的副产物形式得到,其产率随环氧乙烷与水的比例不同而异[1,2]。



主要用作气体脱水剂和芳烃萃取剂。亦可用作硝酸纤维素、树脂、油脂和染料等的溶剂，纺织品的润滑剂、软化剂和整理剂。还用于橡胶、聚酯树脂、乳化剂和分散剂等的生产中。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991.688

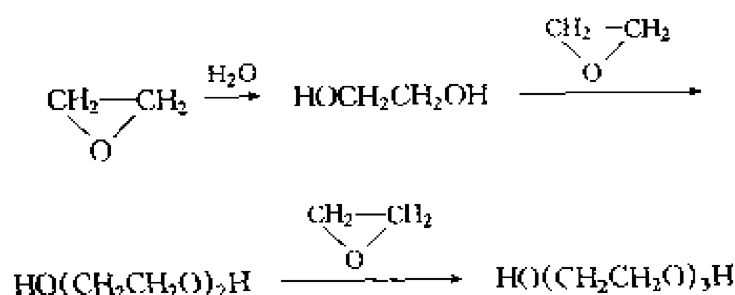
[2] 安东新午等编纂．石油化学工业手册 中册．北京：燃料化学工业部出版社，1970.435(中译本)

(20) 三甘醇 triethylene glycol [112－27－6]

$HO(CH_2CH_2O)_3H$

$C_6H_{14}O_4$，相对分子质量 150.17。亦称二缩三乙二醇。无色粘稠液体，有吸湿性。mp －5℃。bp278.3℃(287.4℃)，198℃/6.67kPa，165℃/1.82kPa，152℃/1.3kPa。d_4^{15}1.1274，d_{20}^{20}1.1254。n_D^{20}1.4531。溶于水、乙醇等，不溶于苯、甲苯和汽油，其性质与乙二醇相似，且有更好的溶剂性能。

工业上是以环氧乙烷水合制乙二醇时的副产物形式得到[1]。



主要用作硝酸纤维素、橡胶和树脂等的溶剂，亦用作火箭燃料、增塑剂、柴油添加剂等。

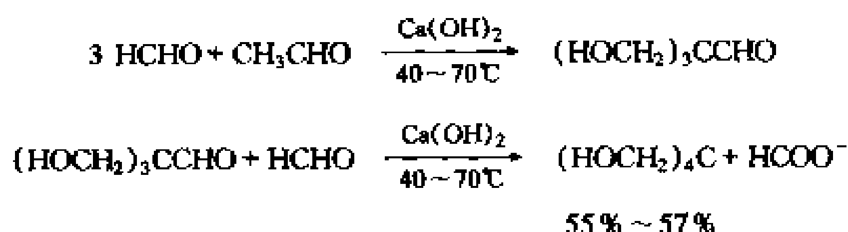
[1] 见二甘醇词条参考文献[1]和[2]

(21) 季戊四醇 pentaerythritol [115－77－5]

$C(CH_2OH)_4$

$C_5H_{12}O_4$，相对分子质量 136.15。系统名 2,2－二羟甲基－1,3－丙二醇，亦称四羟甲基甲烷。无色晶体。mp260℃。bp276℃/4kPa。d_4^{25}1.399。n_D^{20}1.548。溶于水(6g/100g水，20℃)，微溶于乙醇，不溶于乙醚、丙酮、四氯化碳、石油醚和苯等，溶于乙醇胺、正丁胺和二甲基亚砜(4.5g/100g 二甲基亚砜，25℃)。

由甲醛和乙醛经缩合及 Cannizzaro 反应制得[1~4]：



$$3\ HCHO + CH_3CHO \xrightarrow[40\sim70℃]{Ca(OH)_2} (HOCH_2)_3CCHO$$

$$(HOCH_2)_3CCHO + HCHO \xrightarrow[40\sim70℃]{Ca(OH)_2} (HOCH_2)_4C + HCOO^-$$

55%～57%

用于制造醇酸树脂、松香脂、干性油、润滑剂、聚氯乙烯增塑剂、非离子表面活性剂和季戊四醇四硝酸酯炸药等。

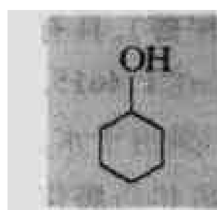
[1] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. 2nd ed. N Y: Queens College, Flushing, 1956.425～427

[2] 顾可权等．半微量有机制备．北京:高等教育出版社,1990.202～204

[3] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京:化学工业出版社,1989.154～155

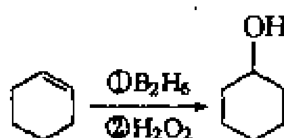
[4] 安东新午等编纂．石油化学工业手册　中册．北京:燃料化学工业部出版社,1970.371～375(中译本)

(22) 环己醇 cyclohexanol [108－93－0]

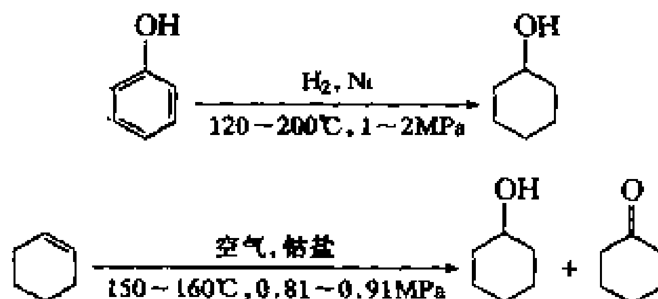


$C_6H_{12}O$,相对分子质量 100.16。英文名亦称 hexalin。无色油状液体,低于凝固点时为无色针状晶体,有樟脑气味。mp25.1℃。bp161.1℃。d_4^{20}0.9624。n_D^{20}1.4641, n_D^{22}1.465。闪点 68℃(闭杯)。微溶于水,溶于乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、苯、松节油、二硫化碳和卤代烃等。

实验室由环己烯经硼氢化－氧化反应制备[1,2]：



工业上用苯酚加氢或环己烷氧化制备[3,4]：



主要用于生产己二酸、己内酰胺、增塑剂、杀虫剂、纤维整理剂等。亦用作

油漆、虫胶、清漆、橡胶、树脂和染料等的溶剂，皮革脱脂剂、干洗剂等，肥皂及合成洗涤剂乳液的稳定剂等。

[1] Monson R S. Advanced Organic Syntheses, Methods and Techniques. New York and London: Academic Press Inc, 1971.32

[2] 樊能廷编著. 有机合成事典. 北京:北京理工大学出版社, 1992.695～696

[3] 章思规主编. 精细有机化学品技术手册 上册. 北京:科学出版社, 1991.560～561

[4] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第3卷. 北京:化学工业出版社, 1990.293～299

(23) 薄荷醇 menthol [2216-51-5]

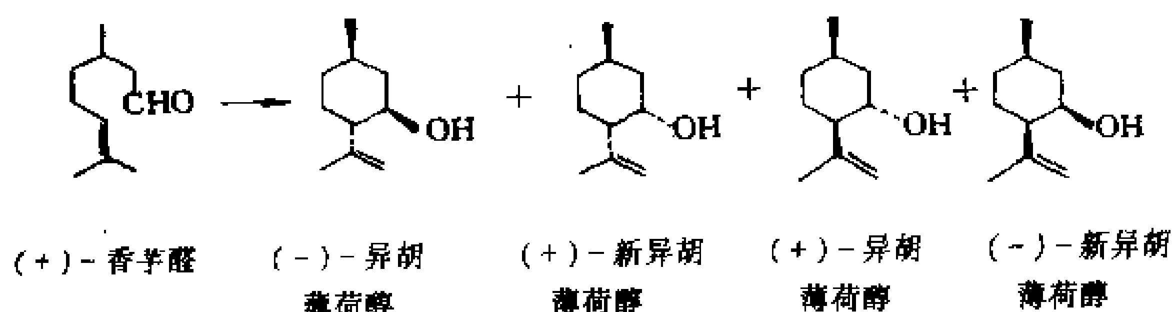
$C_{10}H_{20}O$，相对分子质量156.27。亦称薄荷脑、盖醇、盖烷醇、对盖(烷)-3-醇，系统名1-甲基-4-异丙基-3-环己醇。以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。

(+)-薄荷醇[89-78-1]：右旋体。mp42.3℃。bp103～104℃/1.17kPa。[α]+49.2°(c=5，乙醇)。溶于乙醇、乙醚、乙酸和苯。

(-)-薄荷醇[2216-51-5]：左旋体。无色透明针状晶体(甲醇)，具有薄荷香气。mp44℃。bp216.4℃，111℃/2.6kPa。d_{15}^{15} 0.904。n_D^{20} 1.4615，n_D^{25} 1.458。$[\alpha]_D^{18}$ -50°(c=10，乙醇)，$[\alpha]_D^{20}$ -48°(c=2.5，乙醇)。微溶于水，溶于乙醇、乙醚、乙酸、石油醚、氯仿、苯、动植物油和精油。有杀菌和防腐作用。能与水蒸气一同挥发。

(±)-薄荷醇[15356-70-4]：外消旋体。针状晶体(石油醚)。mp38℃。bp 216℃，103～105℃/2.08kPa。d_{15}^{15} 0.904。n_D^{20} 1.4615。溶于乙醇、乙醚、乙酸和苯。

(-)-薄荷醇以游离或酯(乙酸酯或戊酸酯)的形式存在于从椒样薄荷及亚洲薄荷类获得的许多精油中。可从薄荷油单离得到。工业上生产方法较多[1]。例如，由薄荷油(含游离薄荷醇70%～80%)经分离可得纯品，或由(+)-香茅醛合成[2]：



(+)-香茅醛　(-)-异胡薄荷醇　(+)-新异胡薄荷醇　(+)-异胡薄荷醇　(-)-新异胡薄荷醇

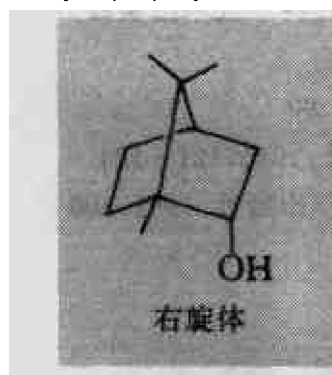
将(－)－异胡薄荷醇从混合物中分出后经加氢即得(－)－薄荷醇，其它异构体经热解又可转变成(＋)－香茅醛。

(－)－薄荷醇具有清凉和使人感到清新的效果(合成得到的其它异构体则否，(±)－薄荷醇居中)，故大量用于香烟、化妆品、牙膏、口香糖、饮料、香料及药物等的加香中。因具有杀菌和防腐作用，其局部应用可治头痛、神经痛和瘙痒，对呼吸道炎症亦有某些治疗作用。在药用涂料中也常用(±)－薄荷醇。

[1] 博尔 K 等著．通用香料．张淑娟等译．天津：天津日用化学工业情报站，1988.37～40

[2] C A. 62,4 066 e(1965)

(24) 冰片 borneol [464－43－7]



右旋体

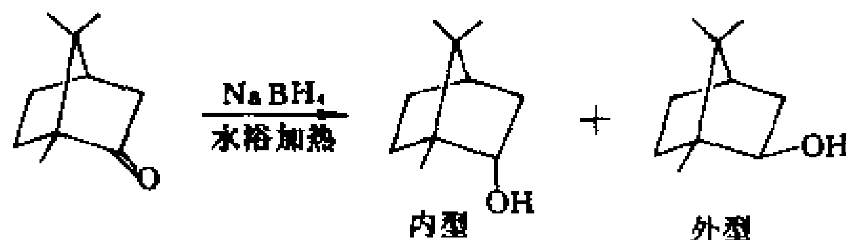
$C_{10}H_{18}O$，相对分子质量 154.25。亦称龙脑或内型－2－莰醇，系统名内型－1,7,7－三甲基二环[2.2.1]－2－庚醇。以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。三者均笼统称为龙脑或冰片，冰片实际是其中的右旋体[1,2]。

(＋)－龙脑(冰片)[464－43－7]：右旋体。无色六方形片状晶体(石油醚)，有类似樟脑的香气。mp 208℃，d_4^{20}1.011，$[\alpha]_D^{20}$＋37.7°(c＝5，乙醇)。能升华。几乎不溶于水，溶于乙醇(质量比为 176∶100)、乙醚、石油醚(1∶6)、苯(1∶5)、丙酮、四氢化萘和十氢化萘等。

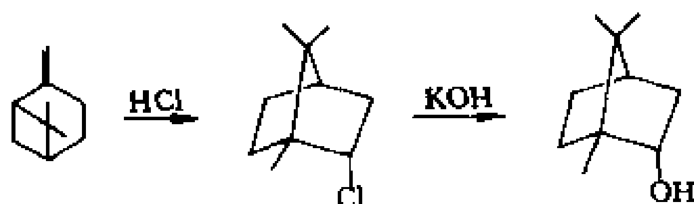
(－)－龙脑[464－45－9]：左旋体。六方形片状晶体，mp208.6℃，bp210℃/101.47kPa，d_4^{20}1.1011，$[\alpha]_D^{20}$－37.74°(c＝5，乙醇)，溶于乙醇、乙醚、乙酸和苯等。

(±)－龙脑[6627－72－1]：外消旋体。片状晶体，mp210.5℃，能升华，d_4^{20}1.011。

龙脑在自然界含量丰富，最初由天然樟脑获得的是冰片[(＋)－龙脑]，故冰片是右旋体。人工合成的是外消旋体。(＋)－龙脑存在于樟脑油、迷迭香油、熏衣草油及乳香油等精油中。(－)－龙脑存在于冷杉属的精油及各种蒿属油中。可由樟脑还原得到[3,4]，其中冰片约占 10%～17%，而异冰片(冰片的差向异构体，外型)约占 83%～90%。



亦可由蒎烯经 Wagner－Meerwein 重排生成的产物水解得到[4,5]：



主要用于配制香精以仿制含有龙脑的天然香精，用于牙膏、爽身粉及其它化妆品中，亦可作为加香剂，如中国墨、肥皂、室内喷雾剂等。可作为中药成分，既可入丸、散内服，也可外用[1]。亦是合成樟脑的原料。

[1] 江苏新医学院编．中药大辞典(缩印本) 上册．上海：上海科学技术出版社，1986.951～953

[2] 顾可权等．半微量有机制备．北京：高等教育出版社，1990.90

[3] 吴世晖等编著．中级有机化学实验．北京：高等教育出版社，1986.121～124

[4] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991.300～301

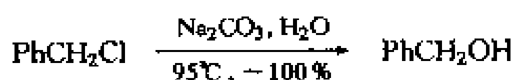
[5] C A．48，8 263 g(1954)

(25) 苄醇 benzyl alcohol [100－51－6]

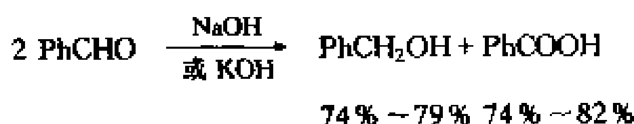
CH_2OH（苯环结构式）

C_7H_8O，相对分子质量 108.4。亦称苯甲醇。无色液体，略有芳香气味。mp－15℃。bp205.4℃，141.7℃/13kPa，92.6℃/1.3kPa，58℃/0.13kPa。d_4^{20}1.04535。n_D^{20}1.5396。微溶于水(3.9g/100g 水，20℃；4.29g/100g 水，50℃)，溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿和苯等。

存在于茉莉等许多香精油和食物中。实验室和工业上基本上是由氯化苄在碱(如氢氧化钠、碳酸钠或碳酸钾等)中水解制备[1,2]：



实验室还可利用相转移催化法合成，如以四乙基溴化铵为相转移催化剂，则反应时间缩短很多[3]。实验室还常用苯甲醛通过 Cannizzaro 反应[4－6]或由苯甲醛与甲醛经交叉 Cannizzaro 反应[7]制备：





用于合成苄酯而制备香料(主要)和药物,在香料、涂料和油墨工业中用作溶剂,还可用作香料的定香剂。因具有微弱的麻醉作用,可用作注射时的局部麻醉剂。例如,目前使用的青霉素稀释液中含有2%的苄醇,可减轻注射时的疼痛。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新1版．北京:化学工业出版社,1980.93~94

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京:化学工业出版社,1990.557~558

[3] 周科衍等主编．有机化学实验．　第2版．北京:高等教育出版社,1985.174~175

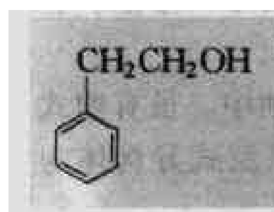
[4] 同[3],304~305

[5] 兰州大学化学系有机化学教研组等编．有机化学实验．北京:人民教育出版社,1979.303~305

[6] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited,1978.791~792

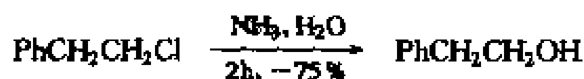
[7] Blatt A H. Organic Syntheses Coll Vol 2. N Y: Queens College, Flushing, 1955.590~591

(26) 2-苯乙醇 2-phenylethanol [60-12-8]

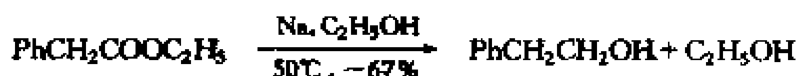


$C_8H_{10}O$,相对分子质量112.17。亦称β-苯乙醇。无色液体,具有温和的玫瑰香气。mp -27℃。bp218.2℃,104℃/1.56kPa, 97.4℃/1.3kPa, 93℃/0.78kPa。d_4^{20}1.0202,d_4^{15}1.0235。n_D^{20}1.5325。微溶于水,溶于乙醇、乙醚和甘油等。

主要存在于玫瑰油中,也少量存在于橙花油等精油中。实验室可由2-苯基-1-氯乙烷与浓氨水反应制备[1],亦可由苯乙酸乙酯用钠和乙醇等还原制备[2,3]:

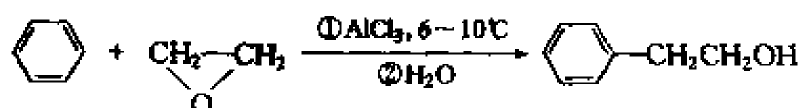


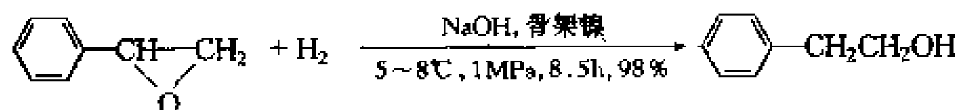
$$PhCH_2CH_2Cl \xrightarrow[2h,\ \sim 75\%]{NH_3,\ H_2O} PhCH_2CH_2OH$$



$$PhCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[50℃,\ \sim 67\%]{Na,\ C_2H_5OH} PhCH_2CH_2OH + C_2H_5OH$$

工业上是由苯和环氧乙烷在三氯化铝作用下通过Friedel-Crafts反应制备,或由苯基环氧乙烷还原制备[4]:





是经常使用且用量较大的香料，广泛用于日用化学工业。由它制备的低级脂肪酸的酯和某些烷基醚类是有价值的香料。

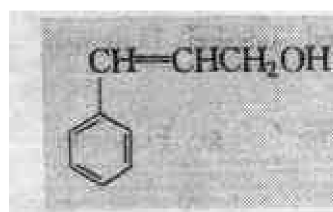
[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.427

[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.63~64

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.361

[4] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京：化学工业出版社，1990.560~562

(27) 肉桂醇 cinnamyl alcohol [104-54-1]



$C_9H_{10}O$，相对分子质量134.18。系统名3-苯基-2-丙烯-1-醇，亦称3-苯基烯丙醇。有顺反两种异构体。反式异构体为无色针状晶体，有类似风信子香气。mp34℃。bp257.5℃，142~145℃/1.9kPa，127.8℃/1.3kPa。d_4^{20}1.0440。n_D^{20}1.5819。微溶于水和石油醚，溶于乙醇和乙醚。在光或热作用下或久置空气中则逐渐氧化成肉桂醛。

自然界中以酯的形式存在于苏合香脂、秘鲁香脂和肉桂油中。虽有顺式和反式两种异构体，但以反式为主且常见，如我国肉桂油中以反式异构体为主。其酯经皂化得游离醇。

实验室和工业上多由肉桂醛还原制备：

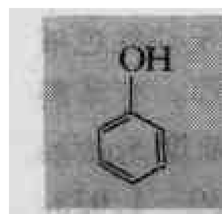


还原方法有两种类型：用还原剂还原和催化加氢还原。实验室多采用前者，工业上则两者都有。例如，实验室通常采用氢化铝锂[1,2]或硼氢化钠[2]进行还原，也有用1,2-二甲硼氨基乙烷($H_3BNH_2CH_2CH_2NH_2BH_3$)在四氢呋喃中进行还原，产率94%[3]。工业上则采用Meerwein-Poundorf还原，由异丙醇、丁醇或苄醇在相应醇铝存在下还原(实验室亦采用)[4,5]，产率可达95%；或采用催化加氢(催化剂有Os/C，Pd-PdO_2等)[6,7]，产率亦可达95%。

因其香气特征及其定香特性，广泛用于香料工业中配制花香型香精(它是丁香、风信子、铃兰等许多花香型香精的成分)、化妆品香精和皂用香精，以及作为定香剂。其酯类(如羧酸酯)有些是重要的香料。也是许多有机合成的中间体(如合成氯霉素的中间体，亦可用之合成树脂及农药等)。

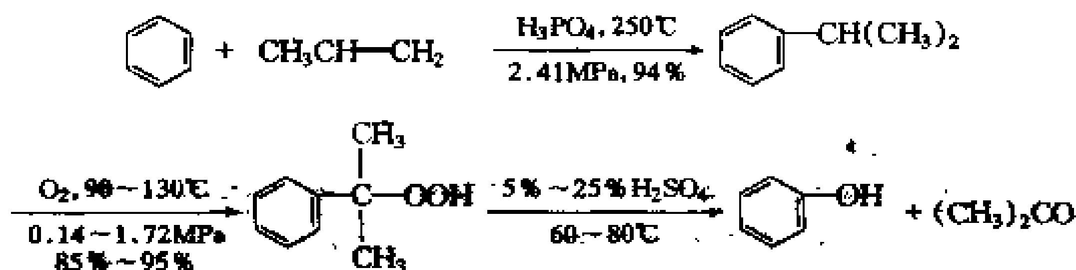
[1] Hochstein F A, et al. J Am Chem Soc, 1948, 70: 3484
[2] 顾可权等．半微量有机制备．北京:高等教育出版社,1990.141～142
[3] Fieser L F, et al. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967.355
[4] 樊能廷编著．有机合成事典．北京:北京理工大学出版社,1992.694－695
[5] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京:科学出版社,1991.526～527
[6] Rylander P N, et al. Tetrahedron Lett, 1969; 1579
[7] 同[3],891

(28) 苯酚 phenol [108－95－2]

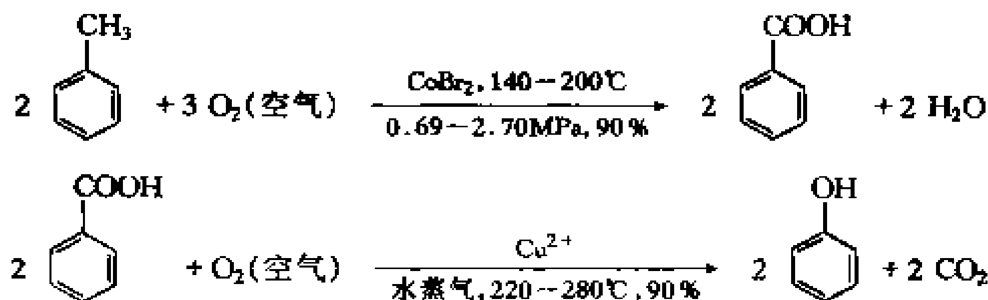


C_6H_6O,相对分子质量 94.11。俗名石炭酸,英文名亦称 hydroxybenzene(羟基苯)。无色晶体,在空气中或光照下变成粉红色。有特殊气味。mp40.9℃。bp182℃, 92.8℃/4.0kPa, 70.9℃/1.3kPa, 33.6℃/0.13kPa。d_4^{20}1.0576。n_D^{41}1.5425, n_D^{51}1.53718。闪点 79.5℃(闭杯),85℃(开杯)。0～65℃与水部分互溶,65℃以上能与水混溶。溶于乙醇、甘油、乙醚、氯仿、乙酸、苯、二硫化碳等。pK_a＝10.0(25℃)。与氢氧化钠(钾)溶液作用生成酚盐而溶解,与三氯化铁溶液作用呈紫色。有毒!吸入或吸附会导致慢性中毒,多者可使肺脏、泌尿系统和生殖器受到伤害。空气中的允许浓度为5μg/g。LD_{50}为100～530mg/kg(家兔,经口)。有腐蚀性,如与皮肤接触引起烧伤,皮肤变白,且疼痛,应用酒精洗涤。

工业上主要利用异丙苯法和甲苯氧化法生产。异丙苯法具有同时联产丙酮、可连续化生产、产品纯度高等优点[1～3]。



甲苯氧化法是将甲苯氧化成苯甲酸,然后脱羧而得[1,3]:



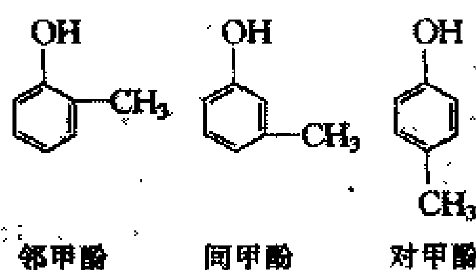
是重要的化工基本原料，用于合成酚醛树脂、塑料、合成纤维、染料和农药等。

[1] Hancock E G. Benzene and Its Industrial Derivatives. London & Tonbridge: Ernest Benn Limited, 1975. 358－376

[2] 曹钢主编．异丙苯法生产苯酚丙酮．北京：化学工业出版社，1983

[3] Franck H G, et al. Industrial Aromatic Chemistry, Raw Materials, Processes, products. New York: Springer－Verlag, 1988. 148－157

(29) **甲酚** cresol



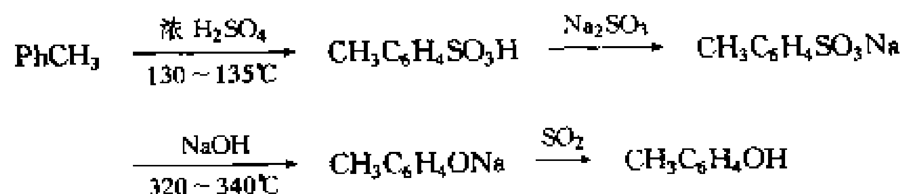
C_7H_8O，相对分子质量108.14。是邻、间、对甲苯酚三者的混合物。无色至淡红色液体，在空气中曝露颜色逐渐变深。有苯酚气味。有毒，空气中最高允许浓度5μg/g。工业品bp190～205℃，d_{25}^{25}1.030～1.038。微溶于水（约1∶50），溶于乙醇、甘油、乙醚、石油醚和苯。

邻甲酚[95－48－7]：无色晶体。mp30.9℃。bp191℃，74.9℃/1.3kPa。d_4^{20}1.047，d_4^{35}1.0357。n_D^{20}1.5361。闪点81℃。微溶于水（2.5g/100g水，20℃），溶于乙醇、乙醚、氯仿、乙酸和苯。

间甲酚[108－39－4]：无色液体。mp11.5℃。bp202.2℃，86℃/1.3kPa。d_4^{20}1.0336，d_4^{35}1.0224。n_D^{20}1.5438。闪点81℃。微溶于水（2.2g/100g水，20℃），溶于乙醇、乙醚、氯仿、乙酸和苯。

对甲酚[106－44－5]：无色棱柱形晶体。mp34.8℃。bp201.9℃，85.7℃/1.3kPa。d_4^{35}1.0229。n_D^{20}1.5312。闪点86℃。微溶于水（2.0g/100g水，20℃），溶于乙醇、乙醚、氯仿、乙酸和苯。

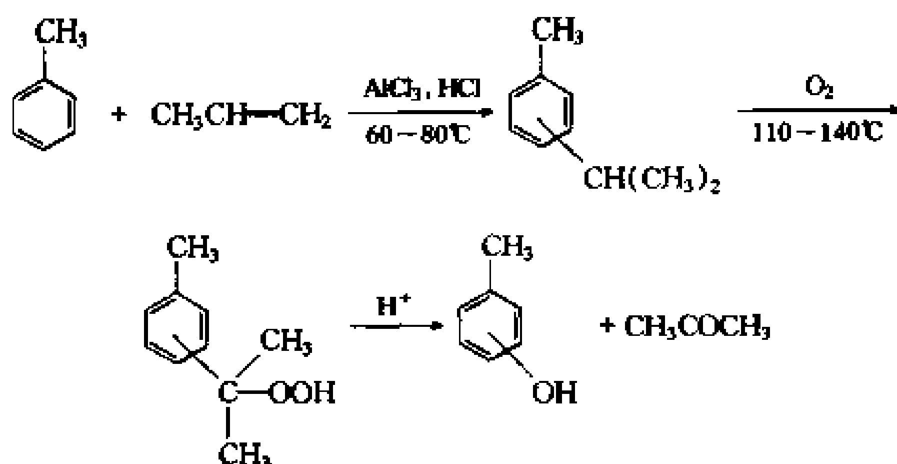
可由煤焦油中提取得到。工业上主要由以下几种方法生产[1,2]。①甲苯磺化碱熔法：得邻∶间∶对位异构体＝6%～12%∶6%～12%∶80%～85%。若用氯磺酸进行磺化（30～45℃），然后再碱熔则得无间位异构体，其邻∶对位异构体＝15∶85。



$$PhCH_3 \xrightarrow[130\sim135℃]{浓 H_2SO_4} CH_3C_6H_4SO_3H \xrightarrow{Na_2SO_3} CH_3C_6H_4SO_3Na$$

$$\xrightarrow[320\sim340℃]{NaOH} CH_3C_6H_4ONa \xrightarrow{SO_2} CH_3C_6H_4OH$$

②甲基异丙苯氧化法：



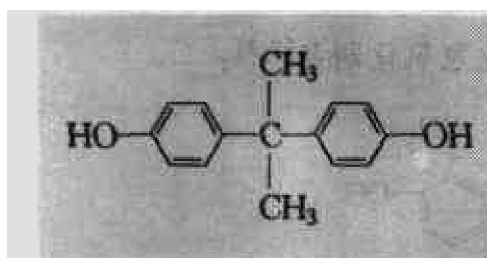
该法只得到间和对甲酚，同时联产丙酮。

混合甲酚主要用于制造改进的酚醛树脂，亦用作漆包线的溶剂、木材保护剂、选矿剂。因杀菌力是苯酚的4倍，有消毒作用，故可在肥皂中作为消毒剂，或制成医用消毒药水(来苏水)。亦是合成甲基环己醇和甲基环己酮的原料。邻甲酚是合成农药、香料和染料等的原料。间甲酚用于合成农药、香料、抗氧剂、粘合剂和炸药等。对甲酚用于合成抗氧剂、香料、医药和汽油添加剂等。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京：化学工业出版社，1990．604～611

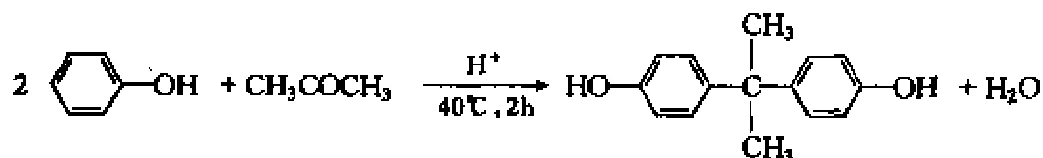
[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991．540～544

(30) 双酚 A bisphenol A [80-05-7]



$C_{15}H_{16}O_2$，相对分子质量228.29。系统名2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。无色针状晶体。mp 153～156℃。bp 250～252℃/1.7kPa，220℃/0.52 kPa。不溶于水，溶于甲醇(409g/100g溶剂，25℃)、乙醇、乙醚(44g/100g溶剂、25℃)、丙酮(296g/100g溶剂，25℃)和冰醋酸，在室温微溶于苯、甲苯和二甲苯，但随温度升高溶解度剧增，故可用其重结晶双酚A。与稀氢氧化钠成盐而溶解。

实验室和工业上是在催化剂作用下，由苯酚和丙酮缩合制备[1~4]：



在工业、国防、医疗卫生以及尖端科学等部门有广泛用途，主要用于合成环氧树脂、聚碳酸酯、聚砜等工程塑料，以及制备涂料、粘合剂、橡胶防老剂、农

药杀菌剂等。

[1] 周科衍等主编．有机化学实验．第2版．北京：高等教育出版社，1985.299～301

[2] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.226

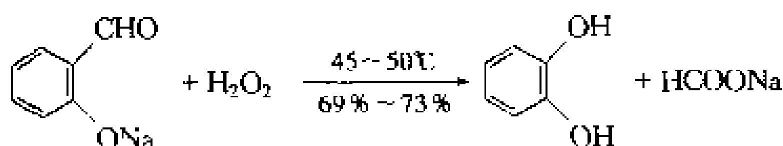
[3] 上海树脂厂编．环氧树脂．上海：上海人民出版社，1971.28～33

[4] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京：化学工业出版社，1990.633～639

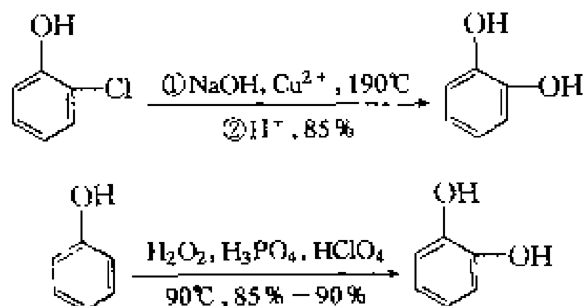
(31) 邻苯二酚 *o* - benzenediol [120 - 80 - 9]

$C_6H_6O_2$，相对分子质量110.11。俗称儿茶酚(catechol)或焦儿茶酚(pyrocatechol)，无色单斜片状或棱形晶体，曝露在空气和光中变成棕褐色。mp105℃。bp245.5℃/100kPa，176℃/13.3kPa。d_4^{21}1.1493。n_D1.604。闪点127℃(开杯)。溶于水(31.2g/100g水，20℃)、乙醇(58.2g/100g乙醇，20℃)、丙酮(66g/100g丙酮，20℃)、乙醚和吡啶，微溶于氯仿和苯。能升华。能随水蒸气挥发。遇三氯化铁呈绿色。在三种苯二酚中还原性最强。有毒，毒性比间和对苯二酚大，对中枢神经系统有强烈兴奋作用，能引起头痛等。空气中的允许浓度为5μg/g。

实验室中可由水杨醛的钠盐用过氧化氢氧化制备[1]：



工业上则由邻氯苯酚与碱作用或由苯酚用过氧化氢氧化制备[2,3]：



用于制备香料、农药、医药、染料及合成树脂等。亦用作收敛剂、照相显影剂、抗氧化剂、毛皮染色的显色剂以及清漆等的抗起皮剂等。还用于钛、钼、钨、钒和铁的比色分析。

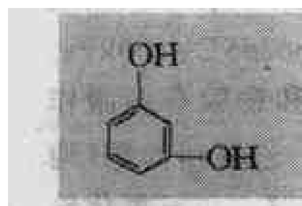
[1] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. 2nd ed. N Y: Queens College, Flushing, 1956.149～153

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991.429

~430

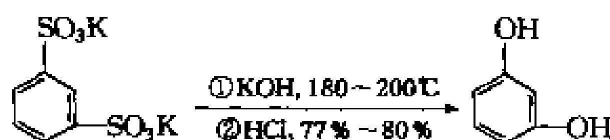
[3] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京：化学工业出版社，1990.616~622

(32) 间苯二酚 *m*－benzenediol [108－46－3]

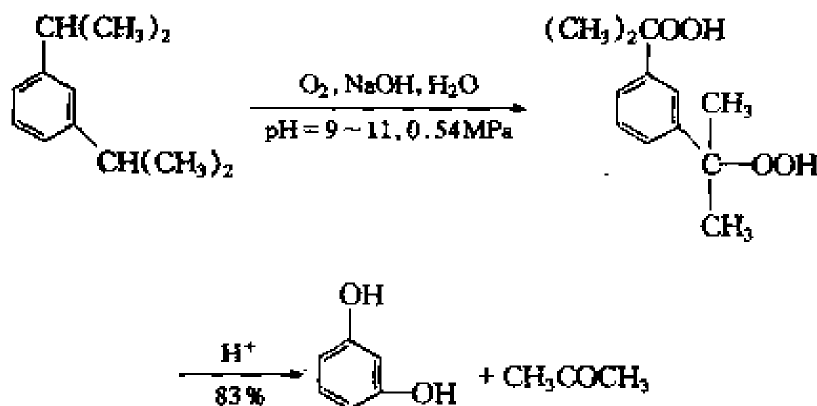


$C_6H_6O_2$，相对分子质量110.11。俗称树脂酚、雷锁辛。无色晶体，长期曝露在空气和光中逐渐变成浅红色。有两种晶形：α形(从乙醇中结晶得到)，β形(从苯中或熔融结晶得到)。在70.8℃时，α形可转变为β形。mp111℃。bp 280.8℃，209.8℃/13.3kPa，178℃/2.08kPa，152.1℃/1.3kPa，108.4℃/0.13kPa。d_4^{15} 1.285，d_4^{141} 1.1586，d_4^{260} 1.0535。闪点127℃。溶于水(140g/100g水，20℃)、乙醇(61g/100g乙醇，20℃)、戊醇、乙二醇、乙醚(＞10%)、丙酮(66.9g/100g丙酮，20℃)，微溶于氯仿和苯。遇三氯化铁呈紫色。对皮肤和粘膜有刺激性。空气中允许浓度10μg/g。

实验室和工业上均由间苯二磺酸钠(钾)碱熔制备[1,2]：



工业上亦由间二异丙苯氧化制备[2]：



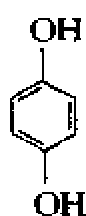
用于制备染料、药物、塑料、合成纤维等。因具有一定的杀菌作用，也常用于制作软膏药物。间苯二酚及其衍生物能与多种化合物形成有色物质，故可用作化学分析试剂，如用于硝酸盐和亚硝酸盐的测定、锌和铅的比色分析以及甲醛、酮、糖和呋喃的检验[3]。

[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.929~930

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京：化学工业出版社，1990.626~629

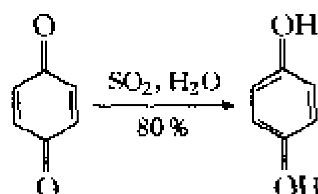
[3] 罗明泉等．常见有毒和危险化学品手册．北京:中国轻工业出版社,1992.267

(33) 对苯二酚 *p* - benzenediol [123 - 31 - 9]

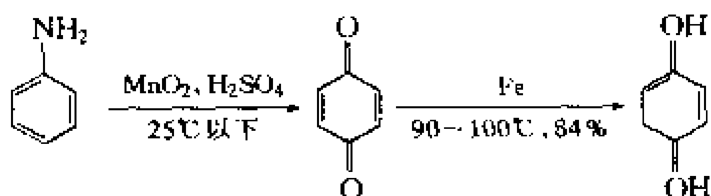


$C_6H_6O_2$,相对分子质量 110.11。俗称氢醌。无色单斜棱晶体(升华,γ型,不稳定)或针状晶体(水,α型,稳定)。水溶液在空气中因氧化而变成棕色。mp173～174℃。bp285℃/100kPa。d_4^{20}1.358,d_4^{15}1.328。闪点 165℃。对眼、皮肤和粘膜有刺激作用,空气中允许浓度为 $2mg/m^3$。溶于水、乙醇、乙醚和丙酮(均大于 10%),微溶于苯,在稍低于其熔点时加热能升华而不分解。与三氯化铁溶液作用生成暗绿色结晶。

实验室通常由对苯醌用二氧化硫还原制备[1]:



工业上主要采用苯胺法制备,即在硫酸溶液中用二氧化锰氧化苯胺成为对苯醌,然后用铁粉还原而得[2,3]:



亦可用过氧化氢氧化苯酚或由对二异丙苯在碱液存在下于 83～87℃氧化制备(见间苯二酚词条)。

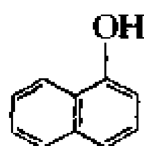
用于制造染料和药物等。也用作照相还原剂和显影剂、抗氧剂、化学分析试剂(如用于磷、镁、硅、砷的比色测定),以及单体阻聚剂等。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 中卷．新1版．北京:化学工业出版社,1980.76～77

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京:科学出版社,1992.1128

[3] 魏文德主编．有机化工原料大全 第3卷．北京:化学工业出版社,1990.669

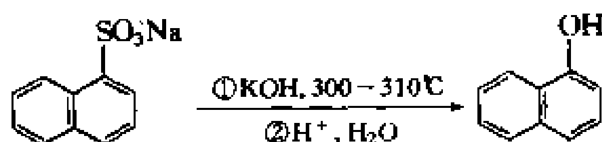
(34) 1-萘酚 1 - naphthol [90 - 15 - 3]



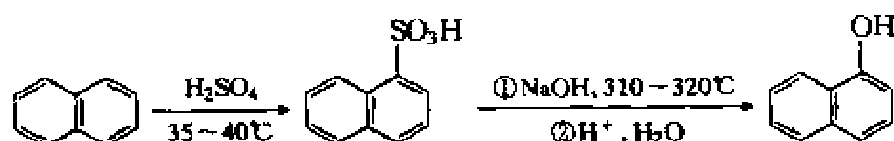
$C_{10}H_8O$,相对分子质量 144.17。亦称 α-萘酚。无色棱柱形晶体,遇光变黑,略有酚味。mp96℃。bp288℃,184℃/5.3kPa。d_4^{99}1.0989。n_D^{99}1.6224。能升华,能与水蒸气一同挥发。难溶于水(1.1g/1000g 水,20℃),溶于乙醇、乙

醚、氯仿、三氯乙烯和苯。与氢氧化钠(钾)水溶液作用生成盐而溶于水。遇三氯化铁溶液产生紫色。

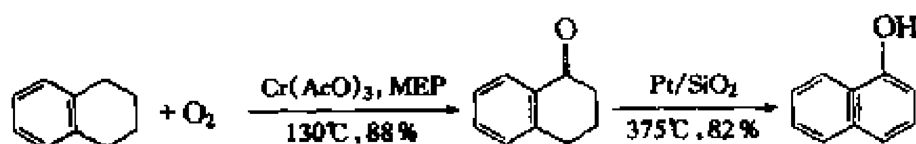
实验室是利用 α－萘磺酸钠与氢氧化钾反应制备[1]：



工业上主要有两种方法生产。①磺化碱熔法[2,3]：



此法在国内外被广泛采用，但设备腐蚀严重，成本较高。②四氢化萘氧化脱氢法[2]：



此法具有产品纯度高(不含 2－萘酚)、可连续化生产、三废少等优点。

主要用于合成农药、染料、香料和橡胶防老剂等，还用作彩色电影胶片的成色剂。

[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.920～921

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 3 卷．北京：化学工业出版社，1990.643～646

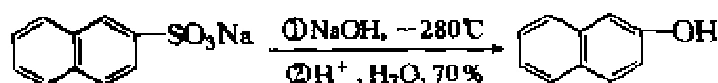
[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.1360～1361

(35) 2－萘酚 2－naphthol [135－19－3]

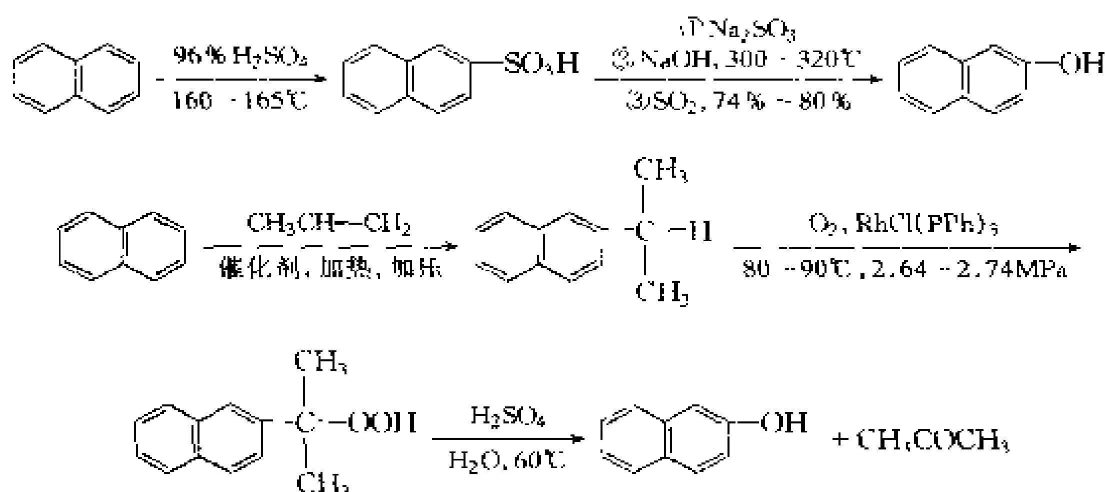


$C_{10}H_8O$，相对分子质量 144.17。亦称 β－萘酚。无色片状晶体，在空气中较长时间曝露颜色变红，略有苯酚气味。mp123℃。bp285～286℃(295℃)。闪点 161℃。难溶于冷水(0.567g/1000g 水，25℃)，可溶于热水，能与水蒸气一同挥发。溶于乙醇、甘油、乙醚、氯仿和苯，难溶于石油醚。其水溶液与三氯化铁作用显绿色。

实验室是由 β－萘磺酸钠与氢氧化钠在熔融状态下反应(碱熔法)制备[1～3]：



工业上是利用萘通过磺化碱熔法制造和由萘经异丙基萘进行氧化、水解生产[3]：



用于制造染料、颜料、香料、药物、杀菌剂、防霉剂、防腐剂、橡胶防老剂、选矿剂、抗氧剂等。亦可代替亚砷酸用于锌电解液的清洗。还用于检测亚硝酸、甲醇、甲醛、氯仿和芥子气等。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978. 739～740

[2] 韩广甸等编译. 有机制备化学手册 中卷. 新1版. 北京：化学工业出版社，1980. 11

[3] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第3卷. 北京：化学工业出版社，1990. 649～651

(36) 乙醚 ethyl ether [60-29-7]

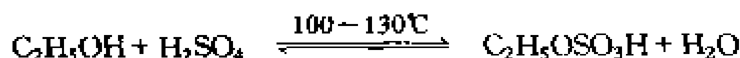
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

$C_4H_{10}O$，相对分子质量74.12。是二乙醚的简称，又常简称醚。易挥发的无色液体，略有甜味。对中枢神经系统有抑制作用，中毒后昏迷、嗜睡，最终失去知觉。mp －116℃。bp34.5℃。d_4^{20}0.7138。n_D^{20}1.3526。闪点－49℃（闭杯）。自燃温度180～190℃。在空气中能形成爆炸性混合物，爆炸极限1.85%～36.5%（体积分数）。在水中溶解度较小，能与乙醇混溶，溶于丙酮、氯仿和苯等。还能溶解油、脂肪、树胶和树脂等，亦能溶解溴、碘、黄磷、氯化铁和氯化汞等无机物。见光或久置空气中能生成过氧化物，后者受热易爆炸，因此蒸馏时要特别注意（不能蒸干）。为防止或减少过氧化物的生成，存放时可加入少量二乙氨基二硫代甲酸钠作为抗氧剂，或加入适量还原剂如5%硫酸亚铁或亚硫酸钠等。为检验长期存放的乙醚中是否含有过氧化物，可将少量醚与等体积的2%碘化钾水溶液或乙酸溶液和几滴稀盐酸共同摇荡，然后加入到少量淀粉溶

液中，有过氧化物存在，KI 被氧化成 I_2，后者能使淀粉溶液呈紫色或蓝色。

为了除去乙醚中的过氧化物，可将乙醚与其体积 1/5 的新配制的硫酸亚铁溶液混合后剧烈振荡，然后分出水层即可[1]。

实验室和工业上是利用乙醇在硫酸作用下经分子间脱水制备[2~5]：



$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \xrightleftharpoons{100\sim130℃} C_2H_5OSO_3H + H_2O$$



$$C_2H_5OSO_3H + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{140℃} C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$

工业上还可从乙烯水合制乙醇时副产的乙醚进行回收。如用"固体磷酸"催化时可得 2%～3% 的乙醚，用硫酸催化时可得 8%～10% 的乙醚[4]。

主要用作溶剂和萃取剂，纯乙醚还可用作麻醉剂(现已少用)。

[1] 兰州大学化学系有机化学教研组等编．有机化学实验．北京：人民教育出版社，1979．189～191

[2] 同[1]，228～231

[3] 周科衍等主编．有机化学实验．第 2 版．北京：高等教育出版社，1985．179～182

[4] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 2 卷．北京：化学工业出版社，1989．183～185

[5] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991．692～693

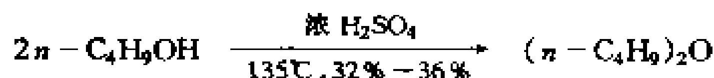
(37) 正丁醚 butyl ether [142－96－1]



$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$

$C_8H_{18}O$，相对分子质量 103.23。是二正丁醚的简称。无色液体。mp －95.3℃。bp142℃。$d_4^0$0.7481，d_4^{15}0.773，d_4^{20}0.7704。n_D^{20}1.3992。闪点 30.6℃(开杯)。几乎不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮等。

实验室和工业上是利用正丁醇脱水制备[1～4]，最常用的脱水剂是浓硫酸，亦可利用氯化铁、硫酸铜或氧化铝进行催化脱水。



$$2n-C_4H_9OH \xrightarrow[135℃,32\%-36\%]{浓\ H_2SO_4} (n-C_4H_9)_2O$$

主要用作溶剂和萃取剂。由于它能与许多溶剂形成共沸混合物，故可用来精制其它溶剂。还用于激素和巯基乙酸的提取，以及润滑油的精制等。

[1] 周科衍等主编．有机化学实验．第 2 版．北京：高等教育出版社，1985．182－184

[2] 兰州大学化学系有机化学教研组等编．有机化学实验．北京：人民教育出版社，1979.231～232

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.410～412

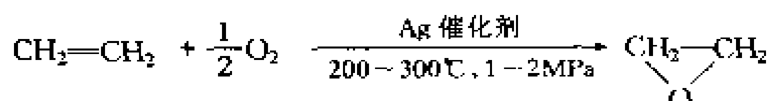
[4] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京：化学工业出版社，1989.198～199

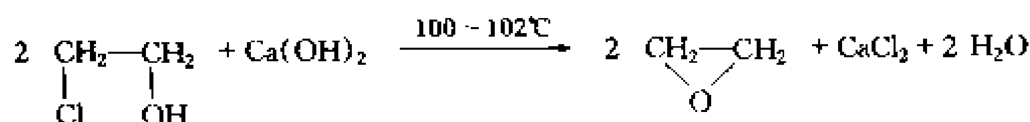
(38) 环氧乙烷 epoxy ethane [75－21－8]

CH_2—CH_2 (O)

C_2H_4O，相对分子质量44.05。亦称氧化乙烯(ethylene oxide，缩写EO)，俗称噁烷(oxane)。常温时为无色气体，低温时为液体，有醚味。mp－111℃。bp10.7℃。d_4^{20}0.8694，d_{10}^{10}0.8824。$n_D^7$1.3579。闪点＜－17.7℃(开杯)。与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限3.6%～78%(体积分数)。溶于水、乙醇、乙醚和许多有机溶剂。有毒，蒸气和液体均对眼和呼吸道有刺激性，较长时间接触蒸气产生头晕、虚脱和胸部疼痛，并可引起肺水肿，也有报导认为还可能引起白血病[1]。

工业上[2～4]用乙烯在活性银的催化下氧化制备，或由氯乙醇与石灰乳反应制备：





目前主要用第一种方法生产，而小厂仍采用第二种方法。

主要用于制造乙二醇、非离子表面活性剂、药物和溶剂等。亦可用作消毒剂和熏蒸剂等。

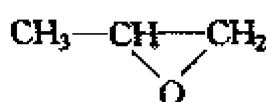
[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京：化学工业出版社，1989.215

[2] 同[1]，205～214

[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.989～990

[4] Bailey F E, et al. Poly(Ethylene Oxide). New York: Academic Press Inc, 1976.5～8

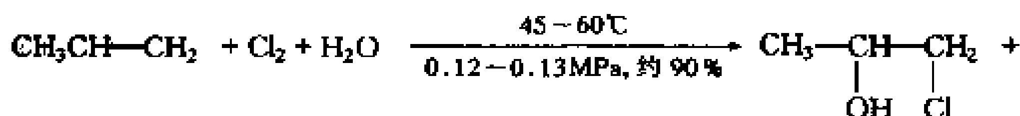
(39) 环氧丙烷 epoxy propane [75－56－9]

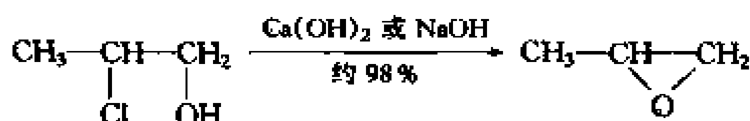


C_3H_6O，相对分子质量58.08。是1,2－环氧丙烷的简称，亦称氧化丙烯(propylene oxide，缩写PO)。无色易燃液体，有醚的气味。mp－112℃。bp34℃。d_4^{20}0.83，d_4^{25}0.823。n_D^{20}1.3664，n_D^{25}1.3632。闪点约－37℃(闭

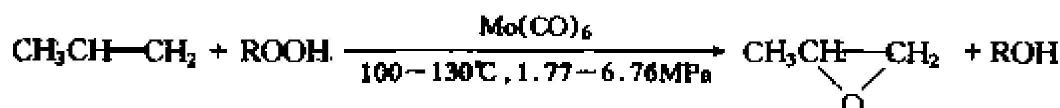
杯)。与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限1.9%~24%(体积分数)(2.3%~37%)。溶于水(>10%),与乙醇和乙醚等许多常用溶剂混溶。有毒,对皮肤和粘膜有刺激作用,吸入蒸气可能出现抑郁和呕吐,LD_{50}1.14g/kg(家兔,经口)。

工业上是由丙烯经次氯酸化、皂化制备[1,2]:





或用有机过氧化物氧化丙烯制备[2,3]:



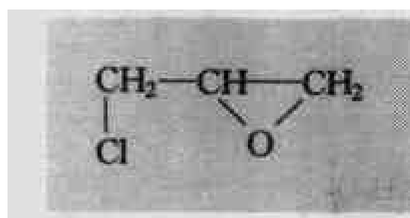
用于制备丙二醇、聚酯树脂、泡沫塑料和表面活性剂等。亦可用作乙酸纤维素、硝酸纤维素和树脂等的溶剂。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京:化学工业出版社,1989.169~171

[2] 同[1],231~240

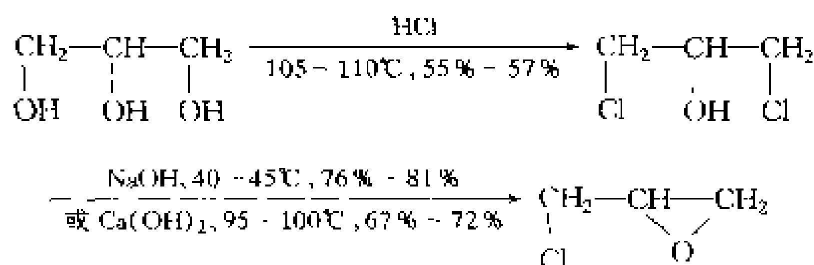
[3] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 19. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc,1982.253~262

(40) 环氧氯丙烷 1,2－epoxy－3－chloro－propane [106－89－8]



C_3H_5ClO,相对分子质量92.53。是3－氯－1,2－环氧丙烷的简称,英文名亦称 α－epichlorohydrin(表氯醇)。分子中有一个手性碳原子,故有一对对映体,一般以外消旋体的形式存在。外消旋体为无色易燃液体,有类似氯仿的刺激性气味。mp－25.6℃(－48℃)。bp116.5℃,70℃/20kPa,60~61℃/13kPa,35℃/4kPa。d_4^{20}1.181。n_D^{20}1.438。闪点40.6℃(开杯)。微溶于水(质量分数6.6%,20℃),溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯等。有毒,LD_{50}0.09g/kg(家兔,经口),有报导对人体有致癌作用[1]。

实验室由甘油与氯化氢反应先制备1,3－二氯－2－丙醇[2],然后再与氢氧化钠[3]或氢氧化钙[4]反应制备:



工业上是由丙烯氯化再经次氯酸化、皂化制备[5](见甘油词条)。

是合成甘油的中间体。用于制造环氧树脂、氯醇橡胶、炸药、农药、医药、表面活性剂、涂料、胶粘剂、增塑剂、增强塑料及电绝缘制品等。亦可用作纤维素酯、纤维素醚和树脂等的溶剂。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京：化学工业出版社，1989．263

[2] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. 2nd ed. N Y: Queens College, Flushing, 1956.294～296

[3] 同[2]，233～234

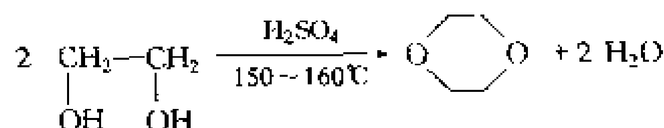
[4] Blatt A H. Organic Syntheses Coll Vol 2. N Y: Queens College, Flushing, 1955.256～258

[5] 同[1]，259～262

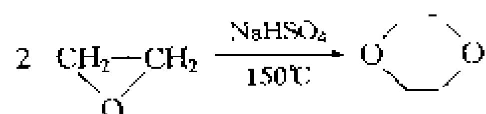
(41) 二氧六环 dioxane [123－91－1]

$C_4H_8O_2$，相对分子质量88.11。是1,4－二氧六环的简称，亦称二噁烷或1,4－二氧杂环己烷，英文名亦称 diethylene(di)oxide(二乙烯化二氧)。无色液体，略有香味。mp 11.8℃，bp101.5℃、62.3℃/26.6kPa、45.1℃/13.3kPa。d_4^{20}1.0337。n_D^{20}1.4224。闪点18.3℃(开杯)。与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限1.97%～25%。溶于水、乙醇、乙醚和丙酮等。对皮肤、肺和粘膜有刺激性。空气中允许浓度为25μg/g。

由乙二醇脱水制备[1,2]：



或在硫酸氢钠、硫酸或三氟化硼等催化剂作用下，由环氧乙烷二聚制备[1,2]：



是一种优良溶剂，如用作矿物油、树脂、醋酸纤维素、油溶性染料、润滑剂、

涂料、清漆和蜡等的溶剂。亦常用作非水滴定的溶剂。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京:科学出版社,1991.802～803

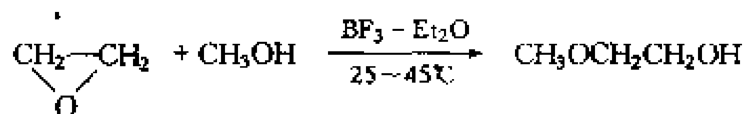
[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京:化学工业出版社,1989.219

(42) 乙二醇甲醚 ethylene glycol mono－methyl ether [109－86－4]

$CH_3OCH_2CH_2OH$

$C_3H_8O_2$,相对分子质量76.10。亦称甲氧基乙醇,商品名甲基溶纤剂。无色液体。bp125℃。d_4^{20}0.9663。n_D^{20}1.4028。闪点46℃。溶于水、乙醇、乙二醇、甘油、乙醚、丙酮、二甲基甲酰胺、脂肪烃和芳香烃。具有醇和醚两种性质。

由环氧乙烷和甲醇反应制备[1]:



工业生产中还可在150～200℃,1.96～3.92MPa下进行,产率99%以上。

用作油脂、木质素、硝酸纤维素、乙酸纤维素、醇溶性染料及合成树脂的溶剂,农药分散剂,染料的渗透剂和匀染剂、增塑剂等。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京:科学出版社,1992.987～988

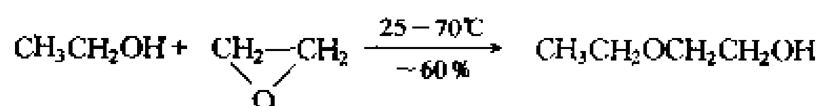
[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册:有机化工原料　上册．北京:化学工业出版社,1985.146～148

(43) 乙二醇乙醚 ethylene glycol ethyl ether [110－20－5]

$HOCH_2CH_2OCH_2CH_3$

$C_4H_{10}O_2$,相对分子质量90.12。亦称β－羟基乙醚或2－乙氧基乙醇,商品名乙基溶纤剂。无色液体。mp －70℃。bp135℃,35℃/1.33kPa。d_4^{20}0.9297。n_D^{20}1.4080。闪点48.9℃。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、液态烃和液态酯。能溶解多种油脂、树脂和蜡等。具有醇和醚两种性质。

由乙醇与环氧乙烷作用制备[1]:



用作硝酸纤维素和树脂的溶剂、乳化液稳定剂、喷漆的原料和稀释剂、去漆剂、印染助剂以及有机中间体,还用于制造化妆品等。

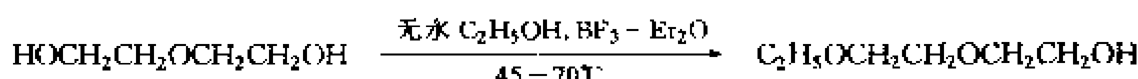
[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京:科学出版社,1992.986～987

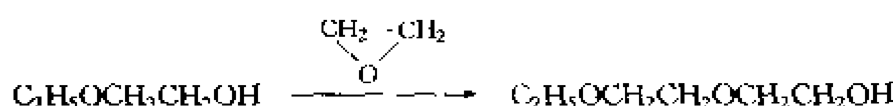
(44). 二甘醇乙醚 diethylene glycol monoethyl ether [111 - 90 - 0]

$CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

$C_6H_{14}O_3$，相对分子质量 134.18。亦称一缩二乙二醇单乙醚，商品名乙基卡必醇(ethyl carbitol)。无色有吸湿性的液体，略有愉快气味。mp - 76℃。bp195℃（202℃）。d_4^{20}0.9881，d_4^{25}0.9855。n_D^{20}1.4300。溶于水、乙醇、乙醚、苯以及脂肪烃、卤代烃和酮等。

由二甘醇与乙醇反应制备[1]，也是生产乙二醇乙醚时的副产物。





用作纤维素、树脂、树胶、染料、油墨和涂料等的溶剂，印染和油墨助剂，以及清漆和喷漆的稀释剂。

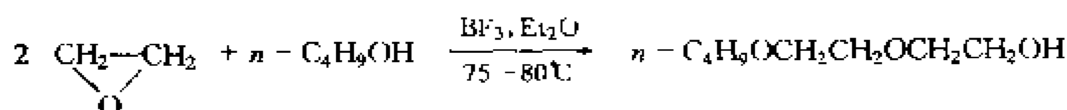
[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991．690

(45) 二甘醇(正)丁醚 diethylene glycol monobutyl ether [112 - 34 - 5]

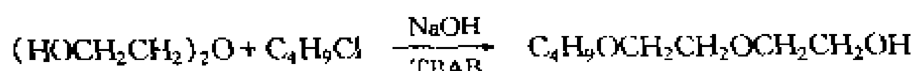
$CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
O
$CH_2CH_2CH_2CH_3$

$C_8H_{18}O_3$，相对分子质量 162.23。亦称一缩二乙二醇单丁醚，商品名丁基卡必醇(butyl carbitol)。无色液体，稍有丁醇味。mp - 68℃。bp231℃，118℃/1.56kPa。d_4^{20}0.9553。n_D^{20}1.4306。闪点100℃。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、油类等。

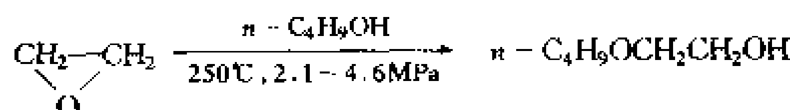
实验室是由环氧乙烷与正丁醇反应制备[1]：

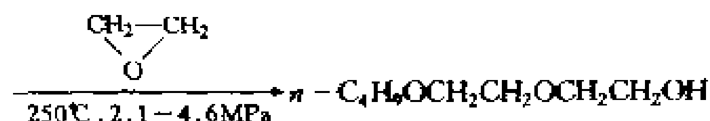


亦可由 1 - 氯丁烷、二甘醇和氢氧化钠在相转移催化剂(四丁基硫酸氢铵，TBAB)作用下制备[2]：



工业上是生产乙二醇(正)丁醚时的副产物[3]。





主要用作油漆、油墨、涂料、染料、树脂等的溶剂。亦用于合成某些化合物。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991．690

[2] Gibson T．J Org Chem，1980，45：1095～1098

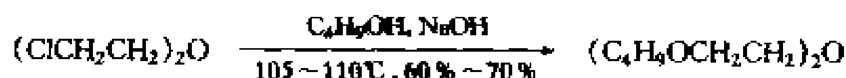
[3] 同[1]．下册，1992．986

(46) 二甘醇二(正)丁醚 diethylene glycol dibutyl ether [112－73－2]

$O(CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$

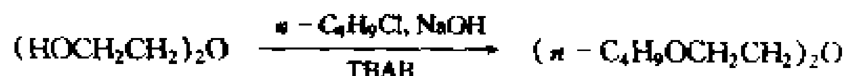
$C_{12}H_{26}O_3$，相对分子质量 218.34。亦称一缩二乙二醇二(正)丁醚，商品名二丁基卡必醇(dibutyl carbitol)。无色液体。mp －60℃。bp256℃。d_{20}^{20}0.8853。n_D^{20}1.4235。闪点 47℃。微溶于水，溶于醇、醚、卤代烃、酮和酯等。

实验室是以 β，β′－二氯乙醚与正丁醇钠反应制备[1]：



$$(ClCH_2CH_2)_2O \xrightarrow[105\sim110℃,\ 60\%\sim70\%]{C_4H_9OH,\ NaOH} (C_4H_9OCH_2CH_2)_2O$$

亦可利用相转移催化法(催化剂为四丁基硫酸氢铵、TBAB)，由二甘醇、1－氯丁烷和氢氧化钠反应得到[2]：



$$(HOCH_2CH_2)_2O \xrightarrow[TBAB]{n-C_4H_9Cl,\ NaOH} (n-C_4H_9OCH_2CH_2)_2O$$

工业上是用环氧乙烷为原料，经二甘醇然后再与正丁醇反应制备[1]：



$$(HOCH_2CH_2)_2O \xrightarrow{n-C_4H_9OH} (n-C_4H_9OCH_2CH_2)_2O$$

是一种工业用溶剂，如用作脂肪酸萃取剂，以及铀、钍和黄金的提取等。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991．688～689

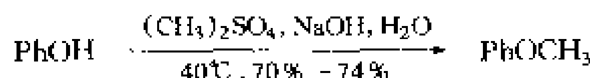
[2] Gibson T．J Org Chem，1980，45：1095～1098

(47) 苯甲醚 phenyl methyl ether [100－66－3]

$C_6H_5-OCH_3$

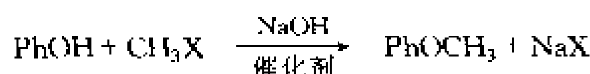
C_7H_8O，相对分子质量 108.14。俗称茴香醚(anisole)，亦称甲氧基苯。无色液体，有愉快芳香气味。mp －37.5℃。bp155℃，55.8℃/2.6kPa。d_4^{20}0.9961。n_D^{20}1.5174。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯。

实验室和工业上通常由苯酚的碱溶液和硫酸二甲酯作用制备[1~3]：



$$PhOH \xrightarrow[40℃,70\%\sim74\%]{(CH_3)_2SO_4,\ NaOH,\ H_2O} PhOCH_3$$

实验室亦可在碱存在下，由苯酚与氯甲烷或碘甲烷利用相转移催化剂（三丁基苄基溴化铵）按 Williamson 合成法制备[4]：



$$PhOH + CH_3X \xrightarrow[催化剂]{NaOH} PhOCH_3 + NaX$$

主要用于配制香料及用作有机合成原料，也用作溶剂和驱虫剂。

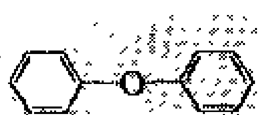
[1] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. N Y: Queens College, Flushing, 1941.58～60

[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　上卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.264～265

[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.1470

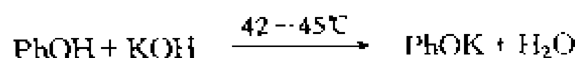
[4] Mckillop A, et al. Tetrahedron, 1974, 30: 1379

〔48〕二苯醚 diphenyl ether [101－84－8]

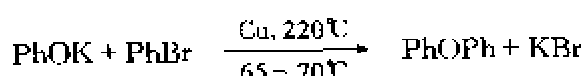


$C_{12}H_{10}O$，相对分子质量 170.21。简称苯醚。无色单斜晶体或油状液体，具有类似香叶的香气。mp26.8℃。bp258℃，139.5℃/2.86kPa，121℃/1.33kPa。d_4^{20}1.0748。n_D^{20}1.5780，n_D^{25}1.5787。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、冰醋酸和苯。

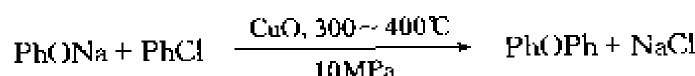
实验室和工业上是在催化剂作用下，由苯酚的钾盐或钠盐与氯苯或溴苯利用 Ullmann 二芳醚合成法制备[1~4]，常用的催化剂有铜粉、醋酸铜和硫酸铜等。



$$PhOH + KOH \xrightarrow{42\sim45℃} PhOK + H_2O$$



$$PhOK + PhBr \xrightarrow[65\sim70℃]{Cu,\ 220℃} PhOPh + KBr$$



$$PhONa + PhCl \xrightarrow[10MPa]{CuO,\ 300\sim400℃} PhOPh + NaCl$$

工业上还可由氯苯水解制苯酚时的副产物回收得到[4]。

主要用作传热介质。73.5%二苯醚和26.5%联苯的混合物称为道氏热载体（Dowtherm），俗称道生（或导生），在工业上用作热载体。其凝固点12℃，使用温度范围为239～399℃，在400℃亦不分解。亦用作皂用香精及有机合

成原料。

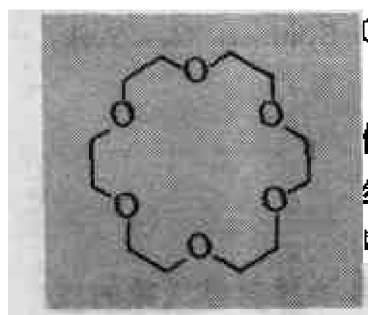
[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　上卷．新1版．北京:化学工业出版社，1980.263～264

[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.411～412

[3] Martha W. The Merck Index. 9th ed. Rahway: Merck & Co Inc, 1976.7093

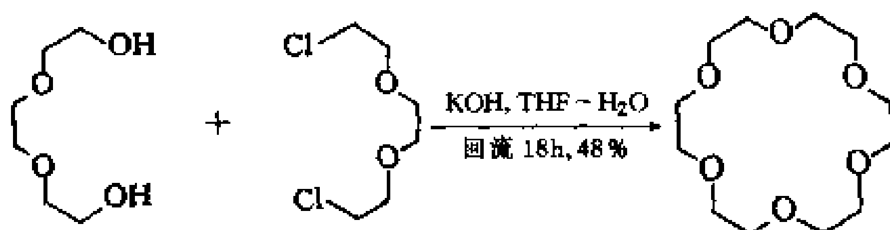
[4] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京:科学出版社，1991.812

(49) 18－冠(醚)－6 18－crown－6 [17455－13－9]

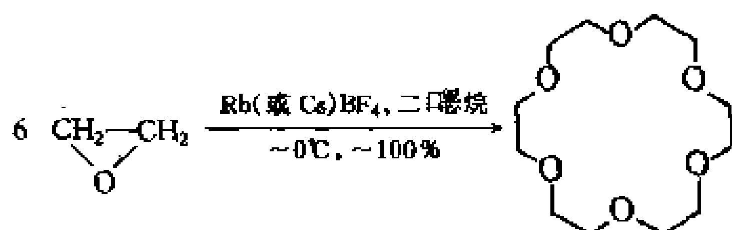


$C_{12}H_{24}O_6$，相对分子质量264.32。亦称1,4,7,10,13,16－六氧环十八烷。白色晶体，具有吸湿性，一般呈蜡状固体。mp39～40℃。溶于水、乙醇和氯仿等。有毒，大鼠经口服300mg/kg致死。对皮肤有强烈刺激性，经皮肤吸收达130mg/kg时可致死[1]。

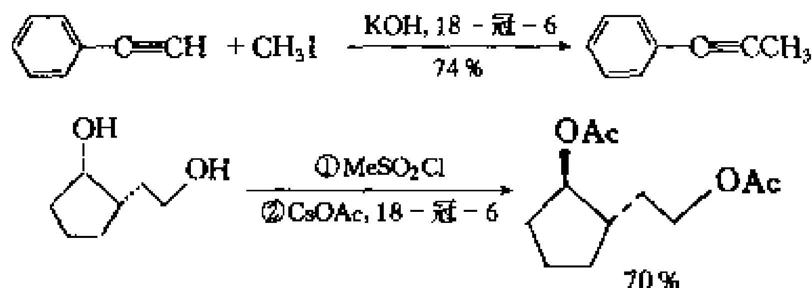
通常利用三甘醇和1,2－二(2－氯乙氧基)乙烷在氢氧化钾作用下制备[2～4]：



亦可利用环氧乙烷直接制备[5]：



由于18－冠－6能与某些碱金属离子(如K^+和Cs^+离子等)络合，而被用作碱金属离子络合剂，在有机合成中被用作相转移催化剂[6]，例如：



还可用作比色测定试剂[1]，也用于高效液相色谱分析，以及增加反应活性的溶剂[6]。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编辑出版．世界精细化工手册．1982．579～581

[2] Greene R N. Tetrahedron Letters, 1972:1793

[3] 李良泉．化学试剂，1979，2:46

[4] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992．233－234

[5] Dale J, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1976:295

[6] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988．310～311

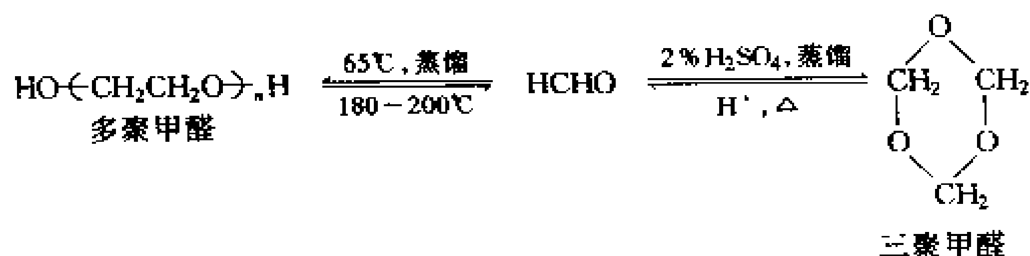
（四）醛、酮和醌

(1) 甲醛 formaldehyde [50－00－0]

HCHO

CH_2O，相对分子质量 30.03。俗称蚁醛。无色有辛辣刺鼻气味的气体，对粘膜有刺激性，能凝固蛋白质。空气中含有 12～24mg/cm^3 甲醛时，使人鼻和咽喉严重灼伤、流涕、呼吸困难、咳嗽。空气中最大允许浓度 10μg/g。mp －92℃。bp －21℃。d1.067（空气为 1），d^{-80}0.9151，d_4^{-20}0.8153。与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 7%～73%（体积分数）。溶于水、乙醇、乙醚和苯等。甲醛水溶液中的甲醛几乎全部以水合物 $CH_2(OH)_2$ 的形式存在（20℃时 $K=2\times10^3$）。

甲醛易聚合，尤其在酸、碱或水等存在下很快聚合。纯的甲醛气体在 80～100℃很稳定，但在室温放置，则慢慢聚合成三聚甲醛。三聚甲醛一般是采用蒸馏含 2% 硫酸的 60% 甲醛水溶液制得[1]。它是无色晶体，mp64℃，bp114.5℃，d_4^{65}1.17。易溶于水、乙醇、乙醚和丙酮。具有环状结构，无还原性。在酸存在下加热，可解聚为甲醛。甲醛也可以聚合成多聚甲醛 $HO\text{+}CH_2CH_2O\text{+}_nH$（$n=8\sim100$），白色固体，熔点随聚合度 n 不同而异。不溶于乙醇、乙醚和丙酮。当甲醛水溶液于 65℃ 蒸发一定量后，再于 5～10℃ 搅拌 24h，则得到白色无定形粉末——多聚甲醛[1,2]，mp164～172℃。多聚甲醛于 180～200℃ 加热则解聚为甲醛，故可用于储存和运输甲醛。



工业上主要是在银等催化剂作用下,由甲醇氧化脱氢制得[3]:



主要用于生产酚醛、脲醛、聚甲醛、三聚氰胺等树脂,以及合成染料和药物等。亦可用作消毒、防腐和熏蒸剂等。福尔马林(formalin)(40%甲醛、8%甲醇和52%的水)用于保存动物标本。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.293~294

[2] 韩广甸等编译. 有机制备化学手册 中卷. 北京:石油化学工业出版社, 1977.291

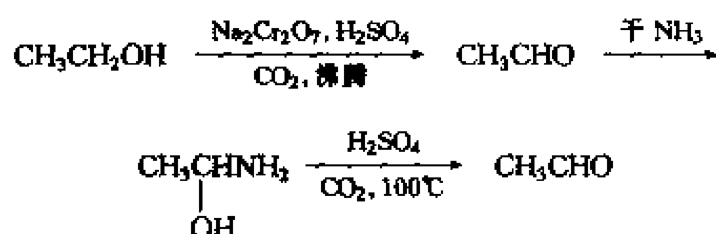
[3] 魏文德主编. 有机化工原料大全 第2卷. 北京:化学工业出版社, 1989.273~275

(2) 乙醛 acetaldehyde [75-07-0]

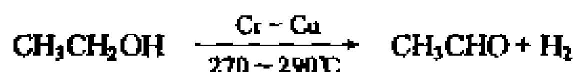
CH_3CHO

C_2H_4O,相对分子质量44.05。无色易挥发液体,有刺激性气味。mp -121℃。bp20.8℃。d_4^{18}0.7834。n_D^{20}1.3316。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、乙酸、苯、甲苯和汽油等。蒸气与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限4.0%~57.0%(体积分数)。在水中能生成少量的水合物(20℃时 $K=1.4$)。易被氧化成乙酸。在少量浓硫酸存在下,易聚合成环状三聚乙醛,bp128℃[1],后者与稀硫酸一起蒸馏即解聚成乙醛[2]。

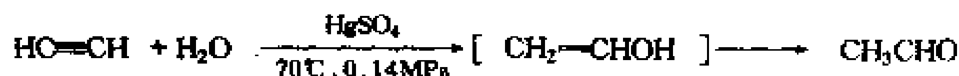
实验室由乙醇用重铬酸钠氧化制备[3]:



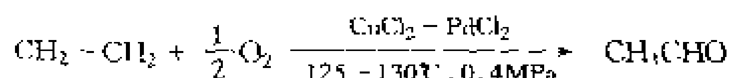
工业上有三种方法生产[4]。①由乙醇脱氢制备:



②由乙炔在硫酸汞作用下水合制备:



③近年来则用空气或氧气在氯化铜-氯化钯水溶液中直接氧化乙烯制备[4,5]。



此法的工业化，使由乙醇和乙炔生产乙醛失去工业意义。

主要用于生产乙酸、乙酐、乙酸乙酯、正丁醇、季戊四醇、丁烯醛等。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 中卷．北京：石油化学工业出版社，1977.291 292

[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.417～418

[3] 同[1]，200～202

[4] 魏文德主编．有机化工原料大全 第2卷．北京：化学工业出版社，1989.283～290

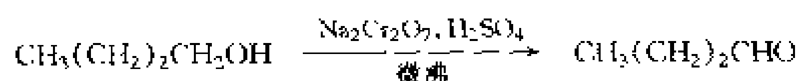
[5] Goldfarb A S, et al. Organic Chemicals Manufacturing Hazards. Ann Arbor Science Publishers Inc, 1981.27～64

(3) 丁醛 butyraldehyde [123－72－8]

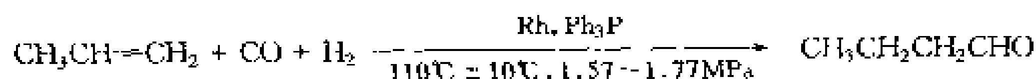
$CH_3(CH_2)_2CHO$

C_4H_8O，相对分子质量 72.12。亦称正丁醛。无色液体。有窒息性气味，对呼吸道粘膜有刺激作用。mp－99℃。bp75.5℃。d_4^{20}0.8170。n_D^{20}1.3843。在空气中的爆炸极限为1.5%(下限，体积分数)。溶于水(7g/100g水，25℃)、乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、苯和甲苯等。

实验室一般由重铬酸钠－稀硫酸溶液氧化正丁醇制备[1,2]：



也可由正丁醇催化脱氢制备[2]。工业上是以银为催化剂，用空气氧化正丁醇制备[3]。近年来主要是由丙烯羰基合成法制备[4]。



（王）

主要用于制备2－乙基－1－己醇、聚乙烯醇缩丁醛、丁酸、丁酸纤维等。由丁醛可以合成各种衍生物，后者可用作增塑剂、溶剂、杀虫剂、分散剂和橡胶促进剂等。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.415～416

[2] 周科衍等主编．有机化学实验．第2版．北京：高等教育出版社，1985.190～194

[3] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北京：化学工业出版社，1985.177～178

[4] 魏文德主编．有机化工原料大全 第2卷．北京：化学工业出版社，1989.305～315

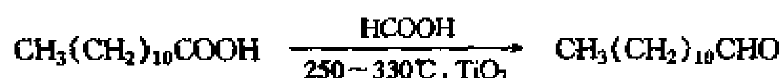
(4) 月桂醛 lauraldehyde [112－54－9]

$CH_3(CH_2)_{10}CHO$

$C_{12}H_{24}O$，相对分子质量 184.33。系统名十二醛(dodecanal)。有蜡味，高度稀释后具有类似紫罗兰的香气。mp44.5℃。bp227～235℃，184～185℃/13.3kPa，142～143℃/2.8kPa，100℃/0.46kPa。d_4^{15}0.8352。d_4^{17}0.835。n_D^{20}1.4350。不溶于水，溶于乙醇、乙醚。

存在于个别柑橘油中，少量存在于一些松属类的精油中。一般由月桂醇氧化[1]或十二酸还原制备[2]。





在香料工业中用于配制多种香型香精，也是有机合成的中间体。

[1] Heyns K, et al. Tetrahedron, 1960, 9:67

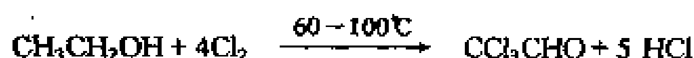
[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991.926～927

(5) 三氯乙醛 trichloroacetaldehyde [75－87－6]

CCl_3CHO

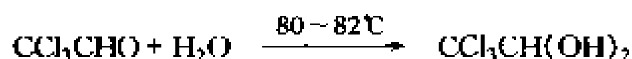
C_2HCl_3O，相对分子质量 147.39。简称氯醛(chloral)，俗称氯油(为氯醛、水合氯醛和醇合氯醛的混合物)。无色油状液体，有刺激性气味。具有麻醉性，吸入过量有催眠性，甚至窒息。mp－57.5℃。bp97.8℃。d_4^{20}1.5121。n_D^{20}1.45572。溶于水、乙醇和乙醚。溶于水生成水合三氯乙醛[$CCl_3C(OH)_2$]，溶于乙醇生成醇合三氯乙醛[$CCl_3C(OH)OC_2H_5$]。两者都是稳定的。

用乙醇与氯作用，经氧化氯化制得[1]：



实验室制备无水三氯乙醛最方便的方法是，用水合三氯乙醛与浓硫酸(1:1)一起蒸馏而得。水合三氯乙醛简称水合氯醛(chloral hydrate)。无色晶体，具有刺激性的辛辣气味。mp 57℃。bp98℃(分解为三氯乙醛和水)。d_4^{20}1.9081，d_4^{40}2.5662。溶于水、乙醇和乙醚，微溶于冷苯和二硫化碳。有麻醉和镇静作

用、曾用作催眠药和麻醉药，现已废除不用。它是由三氯乙醛水合而得。



是制备医药(如氯霉素、金霉素)、农药(如敌百虫、敌敌畏、除草剂、三氯乙醛代脲)和其它有机化工产品(如氯仿、三氯乙酸等)的重要原料。

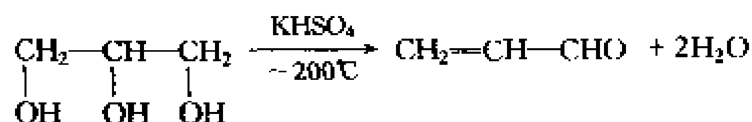
[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第1卷．北京：化学工业出版社，1989.648

(6) 丙烯醛 acrolein [101－02－8]

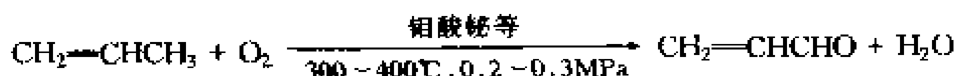
$CH_2=CHCHO$

C_3H_4O，相对分子质量56.06。系统名2－丙烯醛(2－propenal)，英文名亦称acrylaldehyde。无色液体。蒸气具有辛辣刺激气味，对眼睛和呼吸道产生严重刺激，引起流泪、肺水肿和支气管上皮细胞的损伤。水溶液对皮肤亦有很大刺激性。mp－87.7℃。bp52℃，17.5℃/26kPa。d_4^{20}0.8410。n_D^{20}1.39975。闪点＜29℃(开杯)，－25℃(闭杯)。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限2.8%～31%(体积分数)。溶于水(丙烯醛:水＝1:2～3)、乙醇和乙醚。化学性质活泼，在光、酸或碱作用下易聚合，保存时需加少量对苯二酚等阻聚剂。有毒(属高毒类)，第一次世界大战曾用作战争毒气。LD_{50}46mg/kg(家兔，经口)。

甘油和脂肪过热可以产生丙烯醛，内燃机废气中亦含有它，因而影响健康。实验室是由甘油与硫酸氢钾(脱水剂)共热而得[1]：



工业上主要是由丙烯经催化氧化制备[2,3]：



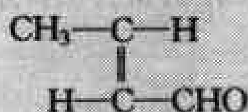
主要用作有机合成原料，如合成药物和香料等，也可与其它乙烯衍生物共聚制备树脂和塑料等。

[1] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. N Y: Queens College, Flushing, 1956.15～18

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京：化学工业出版社，1989.338～340

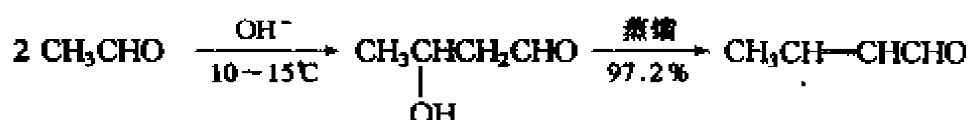
[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991.52

(7) 巴豆醛 crotonaldehyde [4170－30－3]



C_4H_6O，相对分子质量 70.09。系统名反－2－丁烯醛（trans－2－butenal）。顺式异构体称为异巴豆醛。2－丁烯醛主要以反式体存在，顺式体很少，两者较难分离，故一般也将2－丁烯醛笼统地俗称为巴豆醛。反－2－丁烯醛为无色液体，在空气中和光照下易变成淡黄色。对眼结膜和上呼吸道有强烈刺激作用。mp－76.5℃。bp104.1℃。d_4^{15}0.8576，d_4^{25}0.8495。$n_D^{17.3}$1.4384，n_D^{20}1.4355。闪点 13℃（开杯）。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 2.9%～15.5%（体积分数）。微溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、甲苯和汽油等。

在碱的作用下，由乙醛缩合生成 β－羟基丁醛，然后经蒸馏或与乙酸作用脱水而得[1~3]：



主要用于生产正丁醇、正丁醛、山梨酸、丁烯酸、环氧树脂和染料等，并可用作橡胶硫化促进剂和皮革鞣剂等。

〔1〕韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．北京：石油化学工业出版社，1977.332

〔2〕章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991.350～351

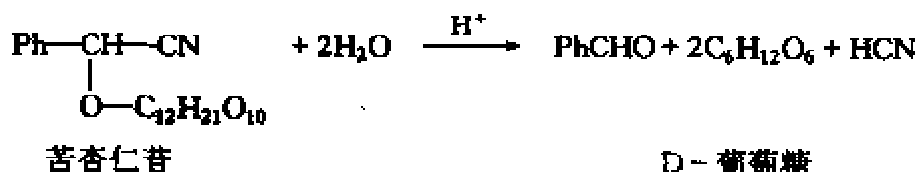
〔3〕魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京：化学工业出版社，1989.342～347

（8）苯甲醛 benzaldehyde［100－52－7］

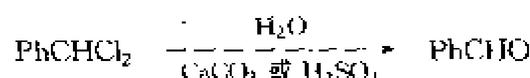


C_7H_6O，相对分子质量 106.12。俗称苦杏仁油。无色液体，具有苦杏仁气味。mp－26℃。bp179℃/98.8kPa，64℃/1.7kPa。d_4^{20}1.046，d_4^{10}1.0415。n_D^{20}1.5455。微溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯等。能与水蒸气一起挥发。在空气中易被氧化成苯甲酸。几乎具有脂肪醛的全部性质，但不能还原 Fehling 溶液。

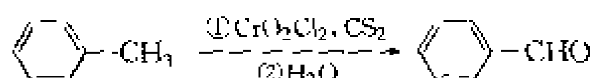
主要以苷的形式存在于某些植物的茎、叶和种子中。如苦杏仁中的苦杏仁苷，是由苯甲醛氰醇与龙胆二糖结合而成，用稀酸或苦杏仁酶分解则得到苯甲醛、D－葡萄糖和氢氰酸。



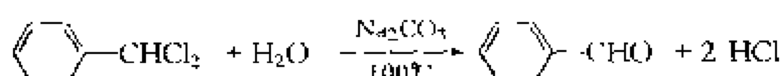
实验室主要由苯二氯甲烷在碳酸钙[1]或硫酸[2]存在下水解制备，产率分别为70%和65%。

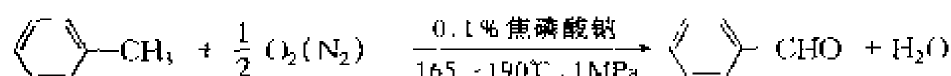


亦可利用Etard反应由甲苯用铬酰氯(CrO_2Cl_2)氧化、再水解而得[3]，产率90%。



工业上主要由苯二氯甲烷水解和甲苯氧化制备[4,5]。





是重要的化工原料，主要用于香料、香精、医药、农药和染料的生产

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.103～104

[2] Becker H 等著．有机化学基础实验　上册．四川大学化学系有机化学教研室译．北京：高等教育出版社，1984.235～236

[3] Hartfort W H, et al. Chem Rev, 1958, 58: 39

[4] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京：化学工业出版社，1990.659～661

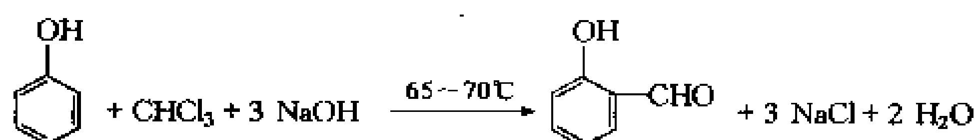
[5] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 3. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978.738

(9) 水杨醛 salicylaldehyde [90－02－8]

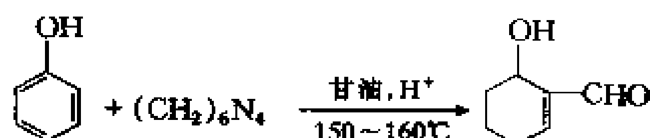
$C_7H_6O_2$，相对分子质量122.12。系统名邻羟基苯甲醛(*o*－hydroxy－benzaldehyde)。无色油状液体，有苦杏仁气味。mp －7℃。bp 197℃，93℃/3.25kPa。d_4^{20} 1.1647。n_D^{20} 1.5740。微溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯。能与水蒸气一同挥发。遇氯化铁呈紫色，与硫酸作用显橙色，与金属离子能形成有色螯合物。

存在于某些植物的挥发油中。制备方法较多，但多数用苯酚或甲酚为原料[1]。目前实现工业化的可能有四种：利用Reimer－Tiemann反应合成[2]；水杨酸电解法[3]；邻甲酚酯氯化水解法[4]；苯酚甲醛缩合氧化法[5,6]。实验室由

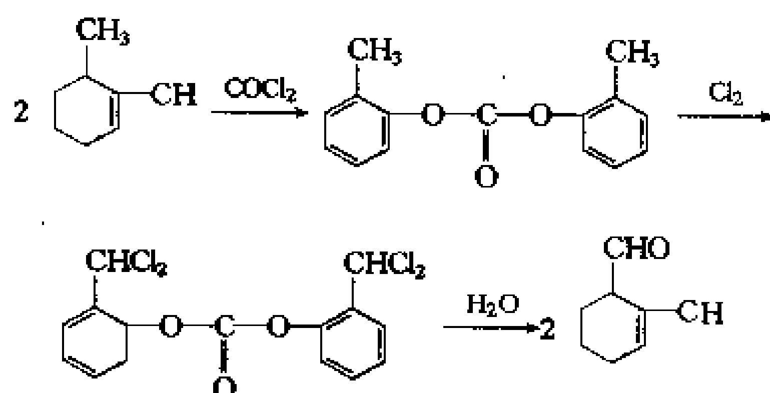
苯酚与氯仿在氢氧化钠存在下利用 Reimer－Tiemann 反应制备，产率 37%[7]：



以叔胺为催化剂，利用相转移催化反应可使产率提高到 49%～78%[8,9]。亦可利用六亚甲基四胺代替氯仿制备(Duff 反应)，只得到水杨醛而无对位异构体，但产率低[10]。



或利用邻甲酚与氧氯化磷或光气作用，再经水解制备，产率约 70%[11]。



是生产香料(如香豆素)、医药和农药的原料，也用于配制香料(如配制紫罗兰酮等)，还可用作杀菌剂，塑料抗氧剂等。

[1] 谷运瑞等．香料与香精，1985，1：34～41

[2] U S Pat．3 206 513

[3] In Pat．60 864

[4] J Pat．58 124 749

[5] E Pat．77 279

[6] G B．1 530 248

[7] Vogel A I．A Textbook of Practical Organic Chemistry．4th ed．London：Longman Group Limited，1978．761～762

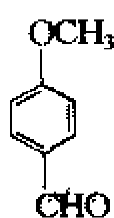
[8] Sasson Y，et al．Tetrahedron Lett，1979，39：3753

[9] 易佑华等．化学世界，1988，8：347～349

[10] Duff J C，et al．J Chem Soc，1951：1512

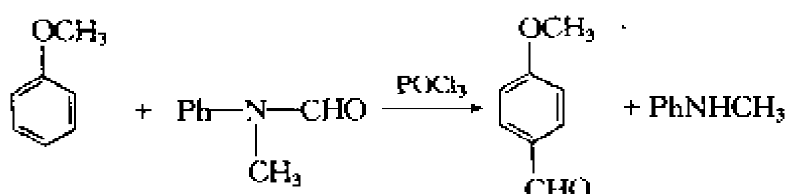
[11] Gassmann P G, et al. J Am Chem Soc, 1978, 100: 7611

(10) 对甲氧基苯甲醛 *p*-methoxybenzaldehyde [123-11-5]

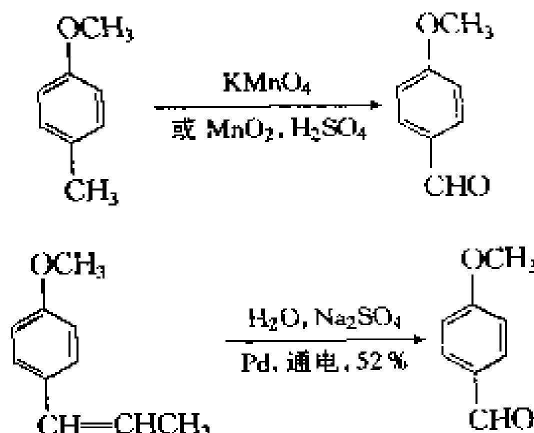


$C_8H_8O_2$，相对分子质量 136.15。俗称茴香醛（*p*-anisaldehyde, aubepine）。有邻、间、对三种异构体，统称茴香醛，但通常是指对位异构体。无色至淡黄色液体，具有像栀子及山楂香气。mp0℃。bp249.5℃，83℃/0.26kPa。d_4^{15}1.119。n_D^{20}1.5730。难溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿和苯。能随水蒸气挥发。LD_{50}1.5g/kg（大鼠，经口）。

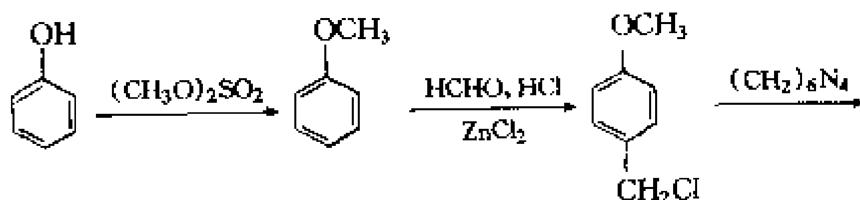
通常与茴香脑共存于许多精油（如山扁豆花油和茴香油）中。实验室和工业上通常采用 Vilsmeier-Haack 反应合成，用等物质的量的二甲基甲酰胺或 *N*-甲基-N-甲酰苯胺和三氯氧磷与苯甲醚反应制备[1]：

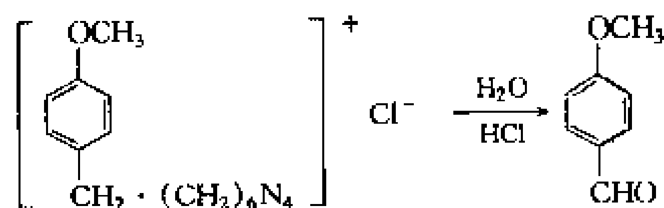


也可利用 $KMnO_4$，$K_2Cr_2O_7$ 或 MnO_2 等氧化对甲基苯甲醚[2,3]或由茴香油的主要成分茴香脑（对丙烯基苯甲醚）利用电解氧化、$K_2Cr_2O_7$、HNO_3 或 O_3 氧化制备[4]。



还可由苯酚为原料，经对氯甲基苯甲醚再与乌洛托品反应，然后水解制备[2]：





广泛用于配制甜花香型、丁香和山楂香型等多种香精。也用于食品、糖果及饮料用香精的配制。也是有机工业产品的中间体。与亚硫酸氢钠的加成物可用作电镀液中的金属光亮剂。

[1] Seino S, et al. C A. 85, 94 067 g(1976)

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京:科学出版社, 1992.1256

[3] Andreeva L K, et al. C A. 78, 58 046 w(1973)

[4] 王葆仁．有机合成反应　上册．北京:科学出版社, 1981.83

(11) 肉桂醛 cinnamaldehyde [14371－10－9]



C_9H_8O, 相对分子质量 132.15。系统名 3－苯基丙烯醛((3－phenylpropenal), 亦称 β－苯丙烯醛, 俗称桂皮醛或桂醛。淡黄色油状液体, 具有肉桂香气。mp－7.5℃。bp252℃/0.1MPa(部分分解), 210℃/32.5kPa, 177.7℃/13kPa, 130℃/2.6kPa, 76.1℃/0.13kPa。d_4^{20}1.0497。n_D^{20}1.6195。微溶于水, 溶于乙醇、乙醚和氯仿等。能随水蒸气挥发。在空气中易被氧化成肉桂酸。有顺反两种异构体。天然品和合成品都是反式体[104－55－2]。

肉桂醛存在于桂皮油和肉桂油中, 经蒸馏可得[1]。实验室和工业上主要由苯甲醛和乙醛在稀碱作用下经交叉羟醛缩合反应制备[2,3]。



主要在调味、电镀和医药工业中使用, 用于配制皂用香精、食品增香剂和生产合成肉桂油等。

[1] Miller J A, et al. Modern Experimental Organic Chemistry. Lexington D C: Heath and Company, 1982.260～265

[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新1版．北京:化学工业出版社, 1980.139～140

[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京:科学出版社, 1991.524

(12) 丙酮 acetone [67－64－1]

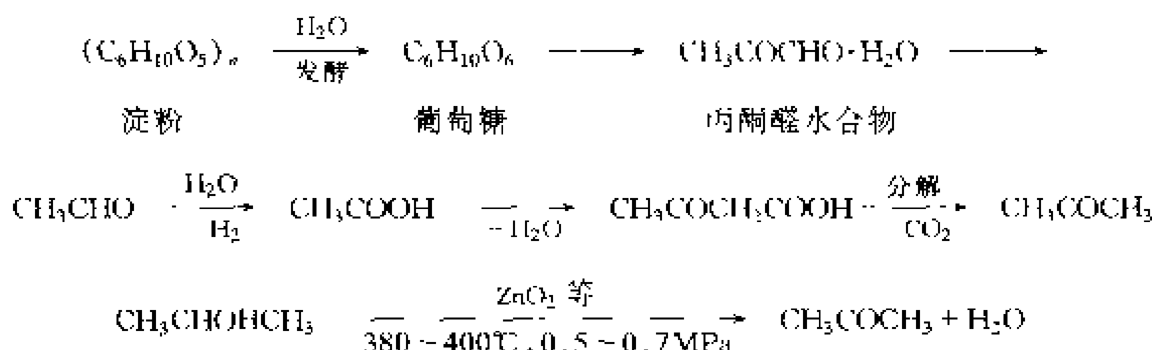


C_3H_6O, 相对分子质量 58.08。亦称二甲基甲酮(dimethyl ketone)。无色液体, 具有特殊气味, 易挥发。mp－94℃。bp56.2℃。d_4^{20}0.7899。n_D^{20}1.3591。闪点－18℃(闭杯)。蒸

气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 1.6% ~ 15.3%（体积分数）。溶于水、甲醇、乙醇、乙醚、氯仿、苯和吡啶等。不仅能溶解油、脂肪、树脂和橡胶等许多有机物，且能溶解氯化铁、氯化亚锡、氯化锌和高锰酸钾等一些无机物。

丙酮是糖尿病患者的一种不正常的代谢产物，可从患者尿中检出。

工业上主要是用淀粉发酵法[1,2]、异丙醇催化脱氢法[3]和异丙苯氧化法[1,3]（见苯酚词条）制备。



丙酮不仅是很好的溶剂，而且是重要的化工原料。如用于合成卤仿、乙酐、4-甲基-4-羟基-2-戊酮、佛尔酮（对称亚异丙基丙酮）、药物、有机玻璃、塑料和橡胶等。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北京：化学工业出版社，1985.186~187

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全 第2卷．北京：化学工业出版社，1989.57~60

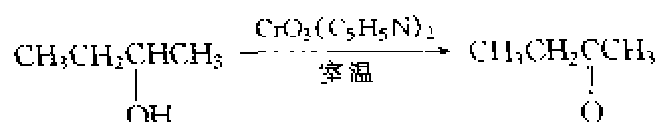
[3] 同[2]，356~361

(13) 丁酮 butanone [78-93-3]

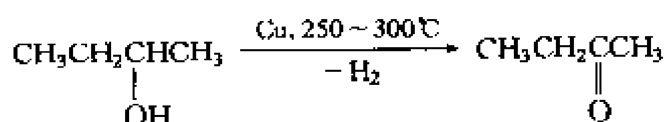
$CH_3COCH_2CH_3$

C_4H_8O，相对分子质量 72.10。亦称甲基乙基甲酮（methyl ethyl ketone），简称甲乙（甲）酮。无色液体，有愉快的气味。mp -86.3℃，bp79.6℃，d_4^{20}0.8054，n_D^{15}1.3814，n_D^{20}1.3788。闪点 -6℃（开杯）。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 2.0% ~ 12.0%（体积分数）。LD_{50}6.8mL/kg（家兔，经口）。与水能形成共沸混合物（水∶丁酮 = 12∶88），共沸点 73.4℃。

实验室可由仲丁醇用三氧化铬-吡啶络合物氧化得到，产率 98%[1,2]：



工业上主要由仲丁醇经催化脱氢制备[3]：



主要用作工业溶剂(如用作硝基纤维素、乙烯基树脂、丙烯酸树脂、醇酸树脂及合成橡胶等的溶剂),润滑油脱蜡剂,以及香料和制药工业的原料。

[1] Monson R S. Advanced Organic Syntheses, Methods and Techniques. New York: Academic Press Inc, 1971.5～6

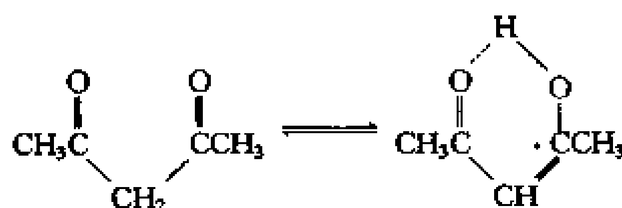
[2] Collins J C, et al. Tetrahedron Lett, 1968;3363

[3] 魏文德主编. 有机化工原料大全　第2卷. 北京:化学工业出版社,1989.368～369

(14) 乙酰丙酮 acetylacetone [123－54－6]

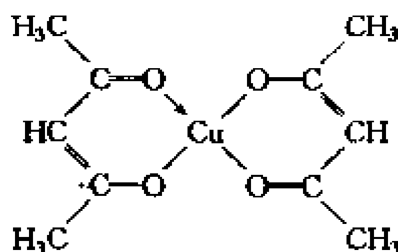


$C_5H_8O_2$,相对分子质量100.11。系统名2,4－戊二酮(2,4－pentanedione)。无色液体,有芳香气味。mp －23℃。bp140.5℃, 139℃/96.98kPa。d_4^{25}0.9721, d_{20}^{20} 0.9753。n_D^{20}1.5412。可溶于水(30℃,15%)、乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、苯和冰醋酸等。与氯化铁作用显红色。通常以酮式和烯醇式两种互变异构体的平衡混合物存在:



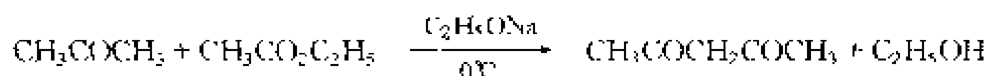
水溶液	85%	15%
乙腈溶液	42%	58%
液态	20%	80%
己烷溶液	8%	92%
气相	8%	92%

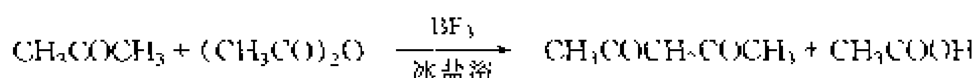
由于烯醇式的存在,能与铍、铝、铬、铁、铜、钪和钍等多种金属离子生成螯合物,例如:



螯合物能溶于乙醚、氯仿和苯等有机溶剂，可蒸馏，在水中不水解，因此可作为分析试剂。

在乙醇钠作用下由丙酮与乙酸乙酯缩合[1-3]，或在三氟化硼作用下由丙酮与乙酐缩合[1,4]制备，后一反应产率较高(80% ~ 85%)。





是制药工业的重要原料，如合成4,6-二甲基嘧啶衍生物等。还用作醋酸纤维素的溶剂，油漆和清漆等的干燥剂，也是重要的分析试剂。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978. 444 ~ 446

[2] 樊能廷编著. 有机合成事典. 北京:北京理工大学出版社, 1992. 743 ~ 744

[3] Allen F H. Organic Syntheses Vol 20. N Y: Queens College, Flushing. 1951. 6 ~ 10

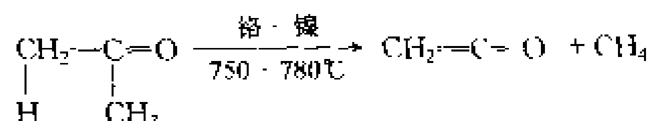
[4] 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册:有机化工原料 上册. 北京:化学工业出版社, 1985. 192

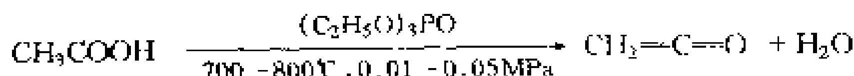
(15) 乙烯酮 ketene [463 - 51 - 4]

$CH_2{=}C{=}O$

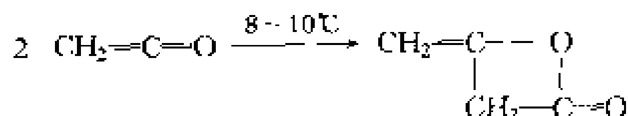
C_2H_2O，相对分子质量42.04。无色气体，有类似氯气的刺激性气味。有毒，类似于光气，属高毒性物质。mp -151℃。bp -56℃。溶于丙酮，微溶于乙醚、苯，氯苯等。不稳定，0℃即发生聚合，需在低温(-80℃)下保存。

由丙酮或乙酸高温裂解制备[1-4]：





乙烯酮是重要的乙酰化剂，可用于合成乙酐等基本化工原料和试剂。控制条件能聚合成二聚体[4]，称为二乙烯酮(diketene)：



二乙烯酮是无色液体，有臭味。毒性略低于乙烯酮。mp −6.5℃。bp127.4℃。d_{20}^{20}1.0897。n_D^{20}1.4379。不溶于水，溶于乙醚等。加热分解为乙烯酮，故可用来保存乙烯酮。二乙烯酮主要用作有机合成原料，如与苯胺反应生成乙酰乙酰苯胺，合成丁酮酸、乙酰乙酸酯类和吡唑酮等，用以制造染料、药物以及树脂的增塑剂等。

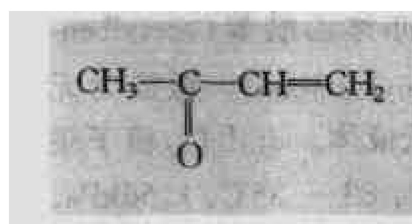
[1] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. 2nd ed. N Y: Queens College, Flushing. 1956.330～334

[2] Baumgarten H E. Organic Syntheses Coll Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1973.679～684

[3] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 13. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981.916

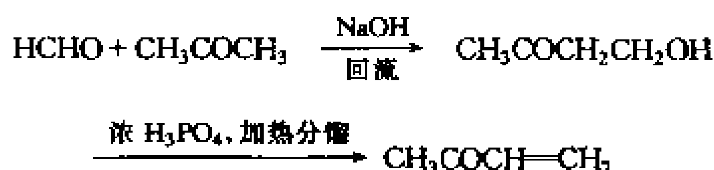
[4] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1985.196～198

(16) 甲基乙烯基甲酮 methyl vinyl ketone [78－94－4]



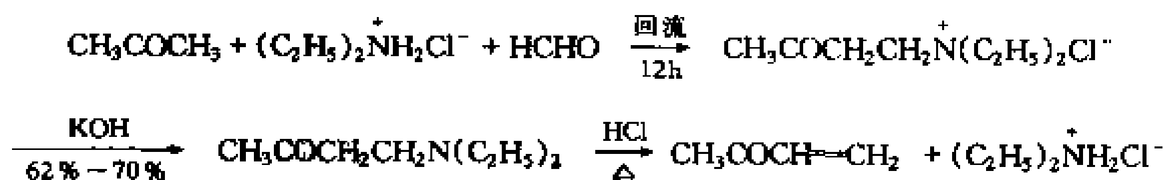
C_4H_6O，相对分子质量 70.09。简称 MVK，系统名 3－丁烯－2－酮(3－buten－2－one)。有刺激气味的催泪性液体。bp 81.4℃，36.5～36.8℃/19.3 kPa。d_4^{20}0.8636。n_D^{20}1.4081。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮和冰醋酸，与水能形成共沸混合物(含水 12%)，共沸点 75℃。易聚合，故放置时应加少量阻聚剂(如对苯二酚)。可发生共轭加成反应。

实验室和工业上由甲醛或多聚甲醛和丙酮在氢氧化钠作用下缩合，然后用磷酸或草酸脱水制备[1,2]：



$$HCHO + CH_3COCH_3 \xrightarrow[\text{回流}]{NaOH} CH_3COCH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{浓 } H_3PO_4\text{，加热分馏}} CH_3COCH{=}CH_2$$

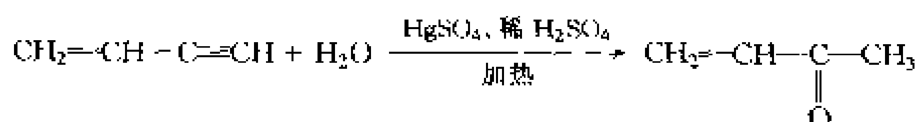
实验室亦可由丙酮、甲醛和二乙胺作用，经 4－二乙氨基－2－丁酮加热分解而得[3,4]：



$$CH_3COCH_3 + (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2Cl^- + HCHO \xrightarrow[12h]{\text{回流}} CH_3COCH_2CH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_2Cl^-$$

$$\xrightarrow[62\%-70\%]{KOH} CH_3COCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow[\triangle]{HCl} CH_3COCH{=}CH_2 + (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2Cl^-$$

工业上也可由乙烯基乙炔在催化剂(一般是汞、银或铜的硫酸盐)存在下经水合反应制备[5]：



用于制备树脂、塑料、胶片乳化剂等。因易发生共轭加成而用于制备某些精细化工产品，如甾族化合物和维生素 A 等。

[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992．593～594

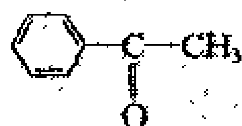
[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北京：化学工业出版社，1985．190～191

[3] Fieser L F, et al. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967.699～700

[4] Rabjohn N. Organic Syntheses Coll Vol 4. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963.281～282

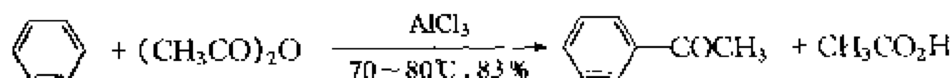
[5] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992．1325

(17) 苯乙酮 acetophenone [98－86－2]

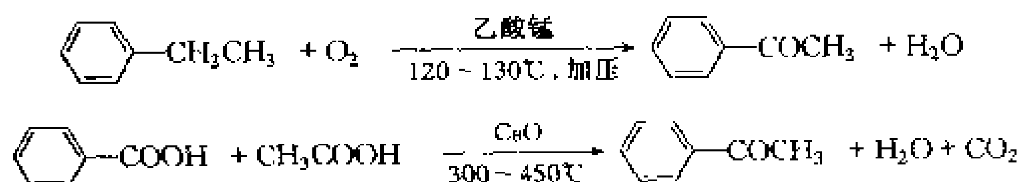


C_8H_8O，相对分子质量 120.15。亦称乙酰苯（acetylbenzene）、甲基苯基甲酮（methyl phenyl ketone）。低温为无色晶体，室温为无色或淡黄色油状液体。有山楂、橙子果树花香气。mp20.5℃。bp202℃，83～85℃/1.56kPa，79℃/1.3kPa。d_4^{20}1.0281。n_D^{20}1.53418。微溶于水，溶于乙醇、甘油、氯仿、乙醚和苯等。溶于浓硫酸呈橙色。能与水蒸气一同挥发。LD_{50}0.9g/kg（大鼠，经口）。

在自然界中以游离状态存在于一些植物的香精油中。实验室和工业上主要由苯和乙酐或乙酰氯经 Friedel－Crafts 反应制备[1－5]，产率 61%～83%，一般用乙酐时产率较高。



工业上亦可在脂肪酸钴或乙酸锰存在下用空气氧化乙苯制备[5]，或由苯甲酸与乙酸反应制备[6]：



主要用作香皂和香烟中的香料，以及用来合成药物和香料等，也用作光敏剂。

[1] 兰州大学化学系有机化学教研组等编．有机化学实验．北京:人民教育出版社,1979.241～242

[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 上卷．新1版．北京:化学工业出版社,1980.228～230

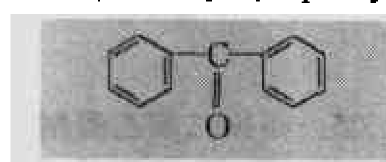
[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京:科学出版社,1991.22～23

[4] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. 2nd ed. N Y: Queens College, Flushing, 1956.109～111

[5] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 1. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc,1963.168

[6] 同[5],Vol 13. 3rd ed. 1981.933

(18) 二苯甲酮 diphenyl ketone [119－61－9]

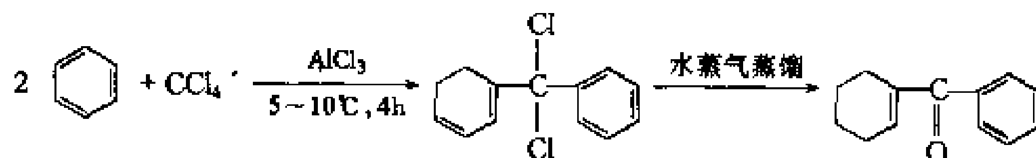


$C_{13}H_{10}O$,相对分子质量182.21。俗称苯酮,英文名亦称benzophenone。无色晶体,能升华,具有玫瑰香味。mp47～48℃。不溶于水,溶于乙醇、乙醚、氯仿、乙酸和苯等。主要以两种晶形存在。α型,菱形晶体,稳定,mp48.1℃,bp305.9℃,d_4^{20}1.146,d_{50}^{50}1.0975,n_D^{19}1.6077。β型,单斜晶体,不稳定,能自行转变为α型,mp26℃,bp305.9℃,d_4^{23}1.1076,n_D^{23}1.6059。

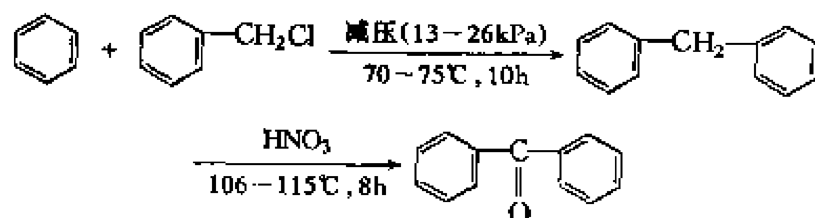
主要有三种制备方法:①在无水氯化铝作用下,由苯和苯甲酰氯反应制备,产率48%～82%[1~3]。



②在无水氯化铝作用下,由苯与四氯化碳反应先生成二苯基二氯甲烷,然后水解制备,产率80%～90%[2~5]。



③由苯与氯化苄反应先生成二苯甲烷,后者再用硝酸氧化制备,产率90%[6]。



主要用于制造香料、药物(如抗组胺药、安眠药和杀虫剂等)。也是一种定香剂,还常用作光敏剂。

[1] 樊能廷编著.有机合成事典.北京:北京理工大学出版社,1992.510

[2] 兰州大学化学系有机化学教研组等编.有机化学实验.北京:人民教育出版社,1979.242~244

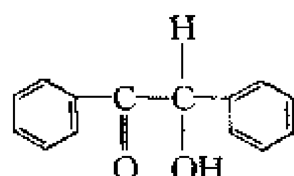
[3] 韩广甸等编译.有机制备化学手册 上卷.新1版.北京:化学工业出版社,1980.230~232

[4] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. N Y: Queens College, Flushing, 1956.95~98

[5] 章思规主编.精细有机化学品技术手册 上册.北京:科学出版社,1991.815~816

[6] 章思规等主编.精细有机化工制备手册.北京:科学技术文献出版社,1994.783

(19) 苯偶姻 benzoin [119-53-9]



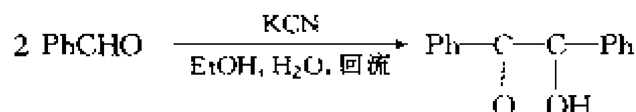
$C_{14}H_{12}O_2$,相对分子质量 212.25。亦称二苯乙醇酮(diphenylethanol ketone),俗称安息香。分子中有一个手性碳原子,故有一对对映体。

右旋体(+)[5928-67-6]:针状晶体。mp132℃。$[\alpha]_D^{12}$ +120.5°(c=1.2,丙酮),$[\alpha]_D^{15}$ +92.8°(c=1,吡啶)。溶于乙醇、乙酸和吡啶。

左旋体(-)[5928-66-5]:针状晶体。mp132℃。$[\alpha]_D^{12}$ -118°(c=1,丙酮),$[\alpha]_D^{12}$ -117.5°(c=1.25,丙酮)。溶于乙醇、乙酸和吡啶。

外消旋体(±)[579-44-2]:白色或淡黄色晶体。mp137℃,bp344℃,194℃/1.6kPa。d_4^{20}1.310。不溶于冷水,微溶于热水和乙醚,溶于热的乙醇、热的丙酮、氯仿、吡啶,易溶于冰醋酸。

由苯甲醛在氰化钾(钠)催化下缩合而得[1~3]:



实验室还可利用相转移催化法合成。以四丁基氰化铵为催化剂,于室温反应1h,产率66%[4];以冠醚为催化剂于60℃反应,产率78%[5];不加相转移催化剂于回流温度下反应1h,再放置24h,产率67.5%。

主要用作化学分析试剂、有机合成试剂以及生产润滑剂和乳化剂等。

[1] 樊能廷编著.有机合成事典.北京:北京理工大学出版社,1992.531

[2] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. N Y: Queens College, Flushing, 1956.94

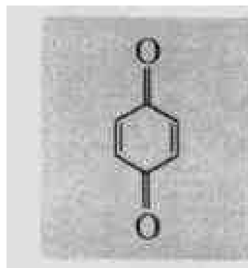
~95

[3] Durst H D, et al. Experimental Organic Chemistry. 2nd ed. New York: McGraw - Hill Inc, 1987.442~443

[4] Solodar J. Tetrahedron Lett, 1971:287

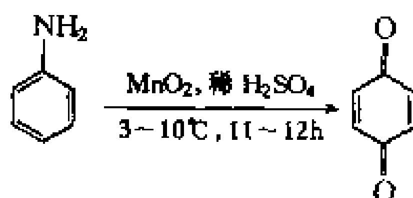
[5] Akabori S, et al. Bull Chem Soc, Japon, 1976, 49:746

(20) 对苯醌 *p* - benzoquinone [106 - 51 - 4]



$C_6H_4O_2$，相对分子质量108.09。简称苯醌或醌（*p* - quinone），系统名2,5 - 环己二烯 - 1,4 - 二酮。金黄色晶体，具有辛辣刺激性气味。mp115.7℃。d_4^{20}1.318。温热时迅速升华。能随水蒸气挥发。微溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚、热石油醚和碱类。蒸气、溶液或粉尘对眼和皮肤均有刺激作用。LD_{50} 130 mg/kg（家兔，经口）。

实验室和工业上主要由苯胺用重铬酸钠 - 硫酸或二氧化锰 - 硫酸氧化制备[1,2]：

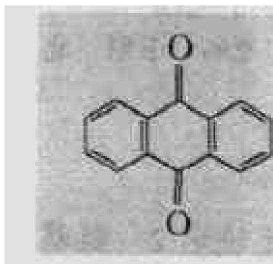


主要用来制备对苯二酚，并用于染料、纺织、制革和化妆品工业。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 中卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.203~204

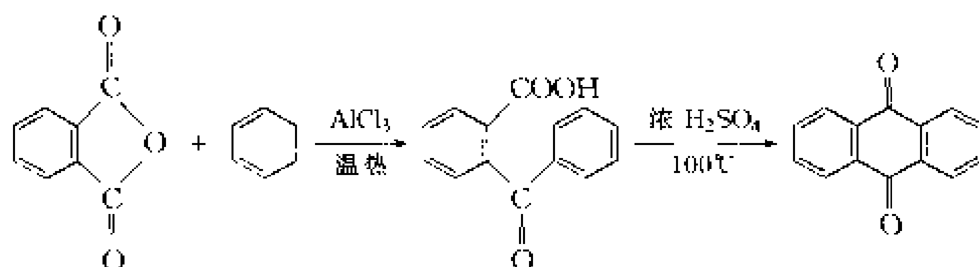
[2] 魏文德主编．有机化工原料大全 第3卷．北京：化学工业出版社，1990.665~666

(21) 蒽醌 anthraquinone [85 - 65 - 1]

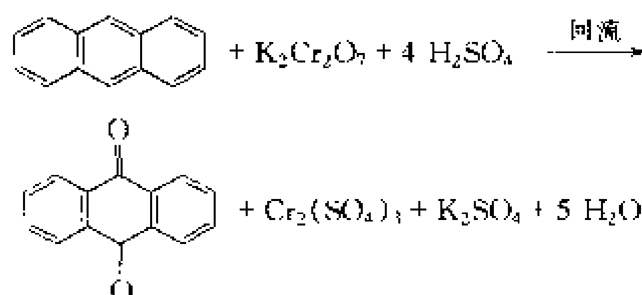


$C_{14}H_8O_2$，相对分子质量208.22。是9,10 - 蒽醌的简称。浅黄色针状晶体，可升华。mp286℃（升华）。bp377℃。d_4^{20}1.438。闪点185℃（闭杯）。不溶于水，在下列溶剂中的溶解度（g/100g溶剂）为：乙醇0.44（25℃），乙醚0.11（25℃），氯仿0.61（20℃），苯0.26（20℃），甲苯0.30（25℃）。溶于90%硫酸中呈黄色，在20%发烟硫酸中呈红色，对眼睛、皮肤、粘膜有刺激性。

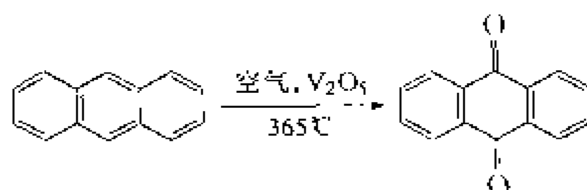
苯在无水氯化铝催化下与邻苯二甲酸酐发生Friedel - Crafts反应，生成邻苯甲酰苯甲酸，再经浓硫酸催化闭环制得[1,2]：



或在酸性介质中，用重铬酸钾（或钠）氧化蒽制备[3,4]。



工业上还采用催化氧化蒽制备[5,6]。



蒽醌是生产酸性、还原、分散、活性染料的中间体。造纸工业中可用作纸浆的蒸煮助剂，可除去碱性纸浆中的木质素，提高纸浆合格率。

[1] 周科衍等主编．有机化学实验．第2版．北京：高等教育出版社，1984．316～319

[2] Ray Q B, et al. Unitized Experiments in Organic Chemistry. 2nd ed. New Jersey: D Van Nostrand Co Inc, 1964．212～213

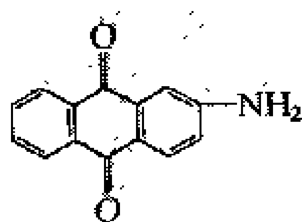
[3] 同[2]，207

[4] Fieser L F. Organic Experiments. Boston: Heath & Co, 1964．195～220

[5] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 下册．北京：化学工业出版社，1985．115

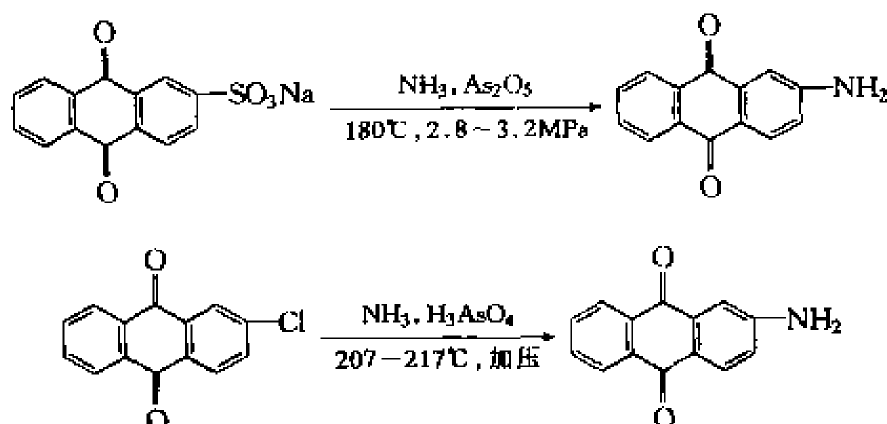
[6] U S Pat. 3 919 264

(22) 2－氨基蒽醌 2－aminoanthraquinone [117－79－3]



$C_{14}H_9NO_2$，相对分子质量223.23。系统名2－氨基－9，10－蒽醌。光亮橙色针状晶体。mp302℃。能升华。粉尘对鼻腔粘膜有刺激作用。不溶于水，微溶于乙醇，溶于乙醚、氯仿、丙酮和苯。碱性很弱，不溶于稀的无机酸水溶液。

由 2－蒽醌磺酸钠[1]或 2－氯蒽醌[2]与氨作用制备。



由 2－氯蒽醌生产 2－氨基蒽醌，我国采用铜盐做催化剂[3]。

是制备阴丹士林(indanthrene)染料的重要中间体，用于合成蒽醌染料。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新 1 版．北京：化学工业出版社，1980.14

[2] FIAT Final Report, 1948, 1313(2): 28

[3] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 3 卷．北京：化学工业出版社，1990.690

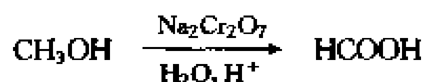
(五) 羧酸及其衍生物

(1) 甲酸 formic acid [64－18－6]

HCOOH

CH_2O_2，相对分子质量 46.02。俗名蚁酸，1670 年由 Fisher 干馏蚂蚁时得到。无色液体，有刺激性气味。mp 8.4℃。bp 100.5℃，50℃/16kPa。d_4^{20} 1.220。n_D^{20} 1.3714。pK_a 3.77。闪点 69℃(开杯)。自燃温度 601℃。可溶于水、乙醇、乙醚和甘油。能与水形成共沸混合物(甲酸的质量分数为 77.5%)，共沸点 107.1℃。对皮肤和粘膜有刺激性，蒸气对眼睛有强烈的刺激作用，LD_{50} 1.1g/kg(家鼠，经口)。空气中最高允许浓度为 5μg/g。

实验室由甲醇用重铬酸钠氧化制备[1]：

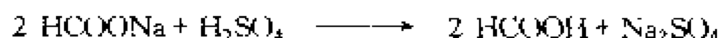


$$CH_3OH \xrightarrow[H_2O,\ H^+]{Na_2Cr_2O_7} HCOOH$$

工业上由一氧化碳和烧碱在加热加压下反应生成甲酸钠，再经硫酸酸化制得[2,3]。



$$CO + NaOH \xrightarrow[1.4-1.6MPa]{200℃} HCOONa$$



$$2\ HCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ HCOOH + Na_2SO_4$$

甲酸在制药工业中用于制备安替比林、咖啡因和维生素 B_1 等药物。在农药工业中用于制备高效低毒农药杀虫脒，在印染工业中用作媒染剂。在鞣革工业中用作中和剂。也用作天然胶乳的凝聚剂。

[1] Brester R Q, et al. Unitized Experiments in Organic Chemistry. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Company Inc, 1964.97～98

[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 2. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978. 251～258

[3] 魏文德主编.有机化工原料大全　第2卷.北京:化学工业出版社,1989.419

(2) 乙酸 acetic acid [64－19－7]

CH_3COOH　$C_2H_4O_2$，相对分子质量 60.5。俗名醋酸。纯醋酸在较低温度下呈冰状结晶，又称冰醋酸(glacial acetic acid)。无色透明液体，具有刺激性。mp 16.7℃　bp 118℃。d_4^{20} 1.0492。n_D^{20} 1.3718，n_D^{25} 1.3696。闪点 57℃(开杯)。自燃温度 465℃。介电常数 6.170 (20℃)。溶解热 186.98 J/g。能与水、乙醇、乙醚、四氯化碳和甘油等混溶，也可溶解硫、磷、卤化氢等。水溶液 pH 2.4(1.0mol/L)，2.9 (0.1mol/L)。

工业上用乙醛和空气或氧气在醋酸锰或醋酸铬等催化下，经液相氧化制备[1]。



$$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[60\sim80℃]{醋酸锰} CH_3COOH$$

也可用丁烷的醋酸溶液，在均相催化剂醋酸钴(钒或锰)的醋酸溶液存在下，经高压空气氧化制得[2,3]。

是最重要的有机酸之一。大量用于制造各种醋酸酯、醋酸盐以及氯代醋酸等。也是制造医药、农药和香料的重要原料。在橡胶工业中用作天然胶乳的凝聚剂。

[1] 韩广甸等编译.有机制备化学手册　中卷　北京:石油化学工业出版社,1977.192

[2] U S Pat. 4 192 951

[3] U S Pat.4 219 671

(3) 月桂酸 lauric acid [143－07－7]

$CH_3(CH_2)_{10}COOH$　$C_{12}H_{24}O_2$，相对分子质量 200.31。系统名十二酸。无色晶体，有月桂油香味，以甘油酯形式存在于月桂、椰子果实中。mp 44℃。bp 225℃/13.33kPa，160－165℃/2.67kPa。d_4^{5} 0.896，d_4^{50} 0.8697。酸值 276～284。碘值 1～4。不溶于水，

易溶于乙醚和苯。1mL 酒精可溶解 1g 月桂酸。LD_{50}(131 ± 5.7)mg/kg(家鼠,静脉注射)。

将椰子油、月桂油或山苍子油经水解、压滤、精馏、结晶制得[1]。

可用作聚氯乙烯的稳定剂。也用于制备工业表面活性剂、食品添加剂和化妆品等。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册:有机化工原料　上册. 北京:化学工业出版社,1989. 214

(4) 棕榈酸 palmitic acid [57-10-3]

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$

$C_{16}H_{32}O_2$,相对分子质量 256.42。系统名十六酸,俗名软脂酸。无色鳞片状晶体。mp63~64℃。bp 351.5℃, 271.5℃/13.33kPa, 215℃/1.99kPa。d_4^{62} 0.853。n_D^{60} 1.4335, n_D^{80} 1.4273。不溶于水,易溶于热的乙醇,微溶于冷的乙醇、苯和二硫化碳,可溶于乙醚和氯仿。酸值 212~220。碘值≤3。LD_{50}(57 ± 3.4)mg/kg(家鼠,静脉注射)。

棕榈酸以甘油酯形式存在于动植物油脂中,棕榈油中含量为 34%~43%,猪油中含量为 28%~30%。从棕榈油或柏油中可提取棕榈酸,或从棕榈油经水解、分馏、压榨而得[1,2]。

用于制造肥皂、润滑油、合成洗涤剂等。也是制造无味氯霉素的主要原料。

[1] U S Pat. 2 791 596

[2] 俞志明主编. 中国化工商品大全　上册. 北京:中国物资出版社,1988. 308

(5) 硬脂酸 stearic acid [57-11-4]

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

$C_{18}H_{36}O_2$,相对分子质量 284.47。系统名十八酸,工业上一级品称三压硬脂酸(stearin grade 1),它主要是硬脂酸和棕榈酸的混合物(约含 50% 硬脂酸,45% 棕榈酸和 5% 油酸)。硬脂酸是无色无味的蜡状固体。mp69~70℃。bp 232℃/1.99kPa。d_4^{70} 0.847, d_4^{80} 0.8390, d_4^{20} 0.9408。n_D^{80} 1.4299。闪点 196℃(开杯)。自燃温度 395℃。不溶于水,微溶于乙醇,可溶于乙醚、氯仿、四氯化碳等。酸值 205~210。碘值≤2。皂化值 206~211。LD_{50}(23 ± 0.7)mg/kg(家鼠,静脉注射)。

主要存在于动物油脂中,将牛油或其它动物油脂经水解、压榨制得[1]。棉籽油或其它植物油经氢化、水解、压榨是通过硬化油制取硬脂酸的方法[2]。

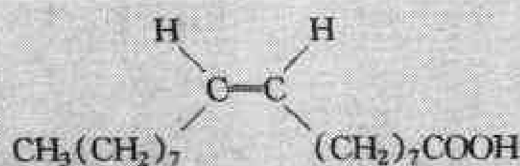
主要用于生产硬脂酸盐类。广泛用作润滑剂、脱模剂、表面活性剂和化妆品霜剂等。在胶料中用作软化剂时能减少混炼的粘辊现象,有助于炭黑的分

散。

[1] Windholz M. The Merck Index. 10th ed. Rahway N J: Merk & Co Inc, 1983. 1258

[2] 俞志明主编. 中国化工商品大全 上册. 北京:中国物资出版社, 1988. 306

(6) 油酸 oleic acid [112-80-1]



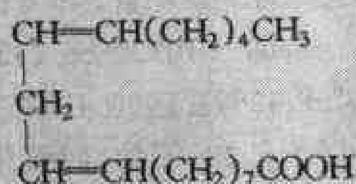
$C_{18}H_{34}O_2$,相对分子质量 282.45。系统名顺-9-十八碳烯酸,(Z)-9-十八碳烯酸。纯品为无色或近于无色的油状液体,温度低时易凝固,凝固点4℃。bp 286℃/13.33kPa, 234~235℃/1.99kPa。d_4^{20} 0.895。n_D^{20} 1.4582, n_D^{26} 1.4685。酸值 198.6。碘值 89.9。皂化值 196~204。不溶于水,可溶于乙醇、乙醚、苯和氯仿等大多数有机溶剂。当油酸中含有杂质或曝露于空气中时,易被氧化变成黄色或棕色,并带有酸败的气味,故需密闭避光保存。油酸中有饱和酸时易变混浊,工业油酸通常含有 7%~12% 饱和酸,如硬脂酸和软脂酸,同时也含有亚油酸等不饱和酸。LD_{50}(230±18)mg/kg(家鼠,静脉注射)。

油酸是生产硬脂酸的联产物,油脂经氢化硬化后水解,主要得到硬脂酸及少量油酸。用未氢化的动植物油脂水解,则主要得到油酸及少量硬脂酸[1]。从橄榄油中也可提取油酸。

油酸酯经环氧化可制备环氧油酸酯,是增塑剂。经氧化裂解可制造聚酰胺的原料壬二酸。油酸也是制造洗涤剂、润滑脂等的原料。油酸的铅、锰或钴盐是油漆催干剂。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册:有机化工原料 上册. 北京:化学工业出版社, 1989. 224

(7) 亚油酸 linoleic acid [60-33-3]



$C_{18}H_{32}O_2$,相对分子质量 280.44。系统名(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸,俗名亚油酸。无色至稻黄色油状液体。mp -12 ℃; bp 230 ℃/2.12kPa, 202 ℃/0.19kPa。d_4^{20} 0.9022, d_4^{22} 0.9007。n_D^{20} 1.4699, n_D^{50} 1.4588。不溶于水,可溶于无水乙醇、乙醚和 DMF。碘值 181.1。酸值≥195。在空气中易氧化聚合,常压蒸馏时发生分解。

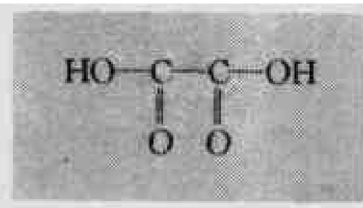
亚油酸以甘油酯形式存在于棉子油(40%~48%)、大豆油(50%~59%)、亚麻油(30%~40%)等干性和不干性油中。以上油脂经皂化后酸化可制得亚油酸[1,2]。

用于制造乳化剂、油漆、涂料等。也是人体生理上需要的脂肪酸，有降低人体血液中血脂和胆固醇的作用，是制造治疗动脉粥样硬化的药物。亚油酸铅盐可用作油漆催干剂。

[1] Swern D. J Am Oil Chem Soc, 1953, 30:5

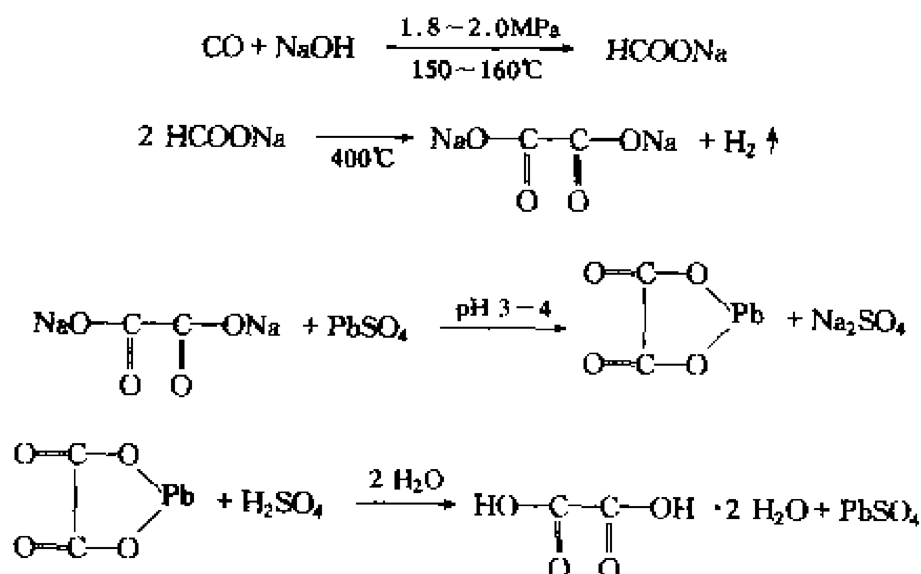
[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 上册．北京：化学工业出版社，1989.226

(8) 草酸 oxalic acid [144 - 62 - 7]



$C_2H_2O_4$，相对分子质量 90.04。系统名乙二酸(ethanedioic acid)。无水草酸是无色晶体，有吸湿性。以斜方晶系(α 型)与单斜晶系(β 型)存在。α 型 mp189.5℃，d_4^{17} 1.9000；β 型 mp 182℃，d_4^{17} 1.8950。100℃左右开始升华，157℃分解为甲酸、一氧化碳、二氧化碳与水。pK_{a1} 1.27，pK_{a2} 4.28。可在硝酸、硫酸与冰醋酸中结晶。在水、乙醇与乙醚中的溶解度(g/100g 溶剂)分别为 10.5(15℃)，23.7(15.6℃)，11.5(25℃)。不溶于苯、石油醚与氯仿。从水中结晶则生成二水合物 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$[6153 - 56 - 6]，无色单斜片状或棱形晶体，mp101.5℃，d_4^{20} 1.6530，n_D^{20} 1.4750，在水、乙醇、乙醚中的溶解度(g/100g 溶剂)分别为 14(15℃)，40(15.6℃)，1(25℃)，pH 1.3(0.1 mol/L 水溶液)，加热至 98～100℃失去结晶水。有毒，空气中允许浓度为 $1mg/m^3$。草酸的汞盐与银盐是有爆炸性的物质。

由一氧化碳(来自煤气发生炉、生产黄磷的或合成氨的尾气)与氢氧化钠反应，生成甲酸钠，浓缩至 700g/L 左右，再脱氢生成草酸钠，加入硫酸铅，生成草酸铅，用硫酸酸化得草酸[1]：



用碳水化合物(如淀粉)在催化剂钒、铁存在下,与硝酸反应也可制得[2,3]。用乙二醇[4]、乙烯[5]、丙烯[6]等分别与硝酸反应,均可制得草酸

用于制造金霉素、四环素、冰片、苯巴比妥、泛酸钙等药物。制造季戊四醇、草酸钴、草酸镍、草酸钇、没食子酸与碱性绿等。还可用于提炼稀有金属、麦秆与织物的漂白剂、染料中间体的还原剂、助染剂、显色剂与鞣革剂。

[1] Kirk - Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 16. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981. 618 - 636

[2] U S Pat. 2 057 117

[3] U S Pat. 2 322 915

[4] U S Pat. 3 691 232

[5] U S Pat. 3 562 322

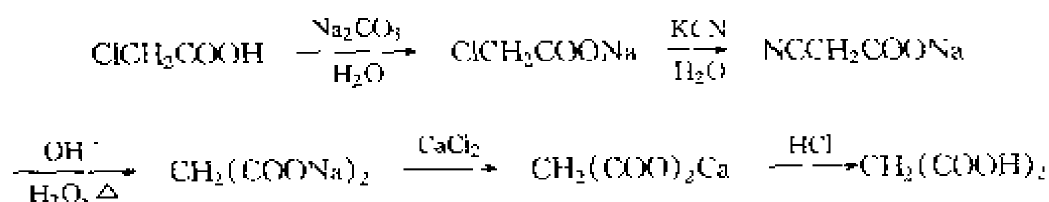
[6] U S Pat. 3 081 345

(9) 丙二酸 malonic acid [141 - 82 - 2]

HOOCCH$_2$COOH

$C_3H_4O_4$,相对分子质量 104.06。又称甲烷二羧酸。白色晶体。mp135.6℃(分解),真空中可升华。d_4^{10} 1.691, d_4^{15} 1.631。易溶于水、甲醇、丙醇、乙醚和吡啶。pK_1 2.77, pK_2 5.72(H_2O, 25℃)。

实验室采用氯乙酸为原料,用 NaOH 或 Na_2CO_3 中和生成氯乙酸钠盐,此钠盐与 KCN(或 NaCN)反应后得 α - 氰基乙酸钠,再经碱性水解、钙盐置换、酸化后制得[1,2]。



也可由丙二酸二乙酯经水解制取[3]。

丙二酸及其酯类广泛用作医药中间体,如可以制造巴比妥类药物,维生素 B_1 和 B_6 等。丙二酸酯类常用于有机合成。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951. 474

[2] Blatt A H. Organic Synthesis Coll Vol 2. N Y: Queens College, Flushing, 1943. 376

[3] U S Pat. 2 373 011

(10) 丁二酸 succinic acid [110 - 15 - 6]

$HOOC(CH_2)_2COOH$

$C_4H_6O_4$，相对分子质量 118.09。俗名琥珀酸，最初通过干馏琥珀得到。无色单斜晶体（α 型）或三斜晶体（β 型）。无臭，带酸味。mp185～187℃。在熔点以下加热时升华，熔点以上加热可生成丁二酸酐。bp235℃（部分脱水形成酐）。d_4^{25} 1.572。13mL 冷水可溶解 1 g 丁二酸，易溶于热水中，可溶于甲醇、乙醇、丙酮和甘油，微溶于乙醚，不溶于苯、二硫化碳和石油醚，溶解 1g 丁二酸需甲醇 6.3mL，乙醇 18.5mL，丙酮 36mL，甘油 20mL，乙醚 113mL。0.1mol/L丁二酸水溶液 pH 2.7，p$K_1$2.20，p$K_2$5.60。低毒。热的丁二酸可使皮肤灼伤，吸入蒸气可引起咳嗽。

通常用顺丁烯二酸（马来酸）或反丁烯二酸（富马酸）在活性镍或钯催化下加氢生产[1,2]。



$$HOOCCH{=}CHCOOH \xrightarrow[\triangle,\text{加压}]{Ni} HOOCCH_2CH_2COOH$$

在钙、锰催化剂存在下，从石蜡氧化得到的羧酸混合物中可分离出丁二酸[3,4]。

常用于制药、染料、香料和涂料工业，也用于照相材料工业。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951. 460

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 2 卷．北京：化学工业出版社，1989.618～619

[3] U S Pat. 3 993 676

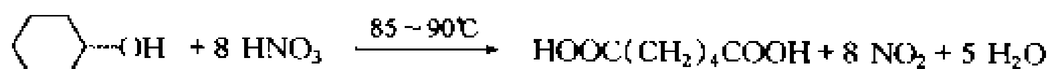
[4] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1985.231

(11) 己二酸 adipic acid [124－04－9]

$HOOC(CH_2)_4COOH$

$C_6H_{10}O_4$，相对分子质量 146.14。俗名肥酸。无色晶体，从水、醋酸乙酯、丙酮－石油醚中得到的是单斜晶体。mp152℃。bp265℃/13.33kPa，222℃/2.67kPa，205.5℃/1.33kPa。d_4^{25} 1.360。闪点 196℃（闭杯）。稍溶于冷水（1.44g/100mL 水），易溶于沸水（160g/100mL 水），可溶于乙醇和丙酮，难溶于脂肪烃或芳烃。饱和水溶液（25℃）pH 2.7，0.1% 水溶液 pH 3.2。可燃，低毒。

实验室常用环己醇氧化制备[1－3]。



$$C_6H_{11}OH + 8\,HNO_3 \xrightarrow{85\sim90℃} HOOC(CH_2)_4COOH + 8\,NO_2 + 5\,H_2O$$

工业上则采用环己烷为原料，在环烷酸钴催化下，于 150～160℃ 和 810～1013kPa 下用空气氧化先生成环己醇和环己酮的混合物，然后再用硝酸氧化制得[4~6]。

主要用于制造尼龙－66，亦用于生产各种酯类，其中大部分用作增塑剂，一小部分用作高级润滑油。

[1] Fieser L F. Organic Experiments. Boston: D C Heath and Company, 1964. 106～108

[2] Brester R Q, et al. Unitized Experiments in Organic Chemistry. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Company Inc, 1964. 124～125

[3] 周科衍等主编．有机化学实验．第 2 版．北京：高等教育出版社，1984. 200～201

[4] Weissemel K 等著．工业有机化学，重要原料和中间体．白凤娥等译．北京：化学工业出版社，1982. 153～155

[5] Onopchenk O A, et al. J Org Chem, 1973, 38: 3729

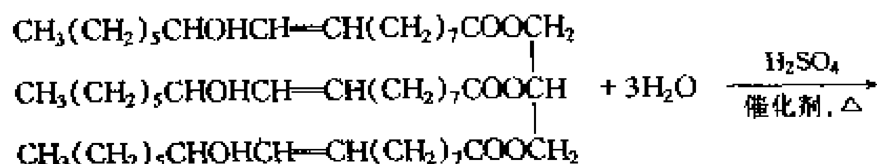
[6] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 2 卷．北京：化学工业出版社，1989. 630

(12) 癸二酸 sebacic acid [110－20－6]

$HOOC(CH_2)_8COOH$

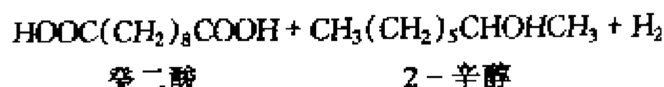
$C_{10}H_{18}O_4$，相对分子质量 202.24。无色片状晶体，工业品为白色粉末。mp134.5℃。bp294.5℃/13.33kPa，273℃/6.67kPa，243.5℃/2kPa。d_4^{20} 1.207（固体）。$n_D^{134.5}$ 1.422。$K_1 2.6\times10^{-5}$，$K_2 2.6\times10^{-6}$。微溶于水，水中溶解度 0.004%（0℃），2.0%（100℃）。可溶于乙醇和丙酮，在乙醚中的溶解度为 0.1%（17℃），微溶于烃类和氯代烃类。

蓖麻油、水和硫酸在十二烷基苯磺酸催化下，于沸腾状态水解，经分离后得蓖麻醇酸和甘油，再将蓖麻醇酸、稀释剂混合甲酚在 NaOH 存在下热解，然后酸化而得[1~4]：









是生产尼龙-1010的主要原料，也用于制造高级润滑油、耐寒增塑剂、医药、香料等。

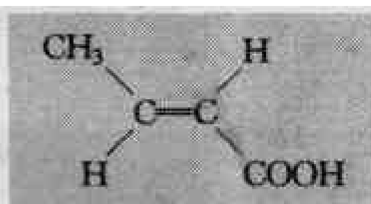
[1] 魏文德主编．有机化工原料大全 第2卷．北京：化学工业出版社，1989.638

[2] C A. 47, 8 002 h

[3] Dominguez X A. et al. J Edu Chem, 1952, 29:446

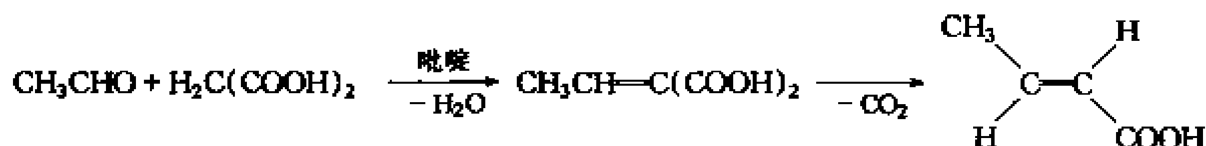
[4] Daimond M J. J Am Oil Chem Soc, 1967, 44:656

(13) 巴豆酸 crotonic acid [3724-65-0]

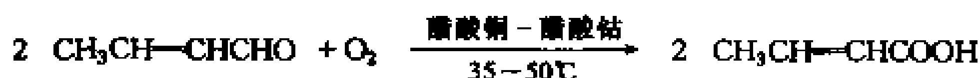


$C_4H_6O_2$，相对分子质量 86.09。系统名反-2-丁烯酸。无色晶体。mp71.6℃。bp185℃，128℃/13.33 kPa，93℃/2.67kPa，81℃/1.7kPa。d_4^{15} 1.018(固体)，d_4^{80} 0.964 (液体)。n_D^{80} 1.4228。K_a2.0×10^{-4}(25℃)。易溶于水，与水能形成共沸混合物(含水 96.86%)，共沸点 99.7℃。也易溶于乙醇、丙酮、甲苯和粗汽油等。蒸气压为：0.024kPa(20℃)，0.88kPa(70℃)。高浓度的蒸气对眼睛、皮肤和粘膜有刺激作用，对植物生长和种子发芽有害，LD_{50}1.0g/kg(家鼠，经口)，空气中最高允许浓度 10mg/m^3。

实验室中，通常由乙醛在无水乙醚溶液中和吡啶催化下与丙二酸缩合制备(Knovenagel 反应)[4,5]，产率约 85%。



工业上用丁烯醛(巴豆醛)经空气或氧气氧化法生产[1~3]。



用作合成橡胶的软化剂。巴豆酸作为添加剂，可增加聚醋酸乙烯酯涂料的粘结力。巴豆酸与醋酸乙烯酯的共聚物可用作清漆或纸张的填料。

[1] U S Pat. 2 945 058

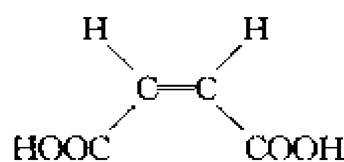
[2] 魏文德主编．有机化工原料大全 第2卷．北京：化学工业出版社，1989.476

[3] C A. 101, 191 148 r

[4] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951. 451

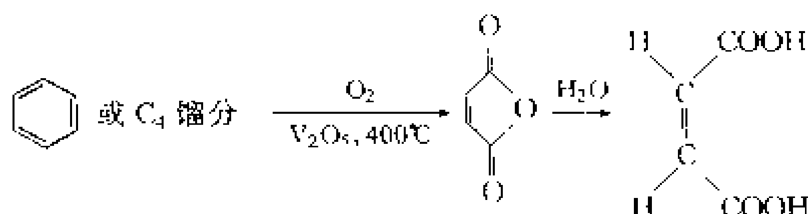
[5] House H O. Mordern Synthetic Reactions. 2nd ed. California: The Benjamin Cummings Publishing Company, 1972.646~653

(14) 马来酸 maleic acid [110-16-7]



$C_4H_4O_4$，相对分子质量 116.07。系统名顺丁烯二酸，又称失水苹果酸。无色晶体，有涩味。mp138～139℃（从水中结晶），130～131℃（从酒精或苯中结晶）。d_4^{20} 1.590（固体）。K_1 1.14×10^{-2}（25℃），K_2 5.95×10^{-7}（25℃）。易溶于水、乙醇和丙酮，微溶于苯和乙醚。可燃。有腐蚀性。低毒。

由马来酸酐水合制备[1,2]。工业上以苯或 C_4 馏分为原料，V_2O_5 为催化剂，高温下经空气氧化制得马来酸酐，再用水吸收成马来酸[3]。



从该反应看，马来酸酐和马来酸是上述工业制法的联产物。

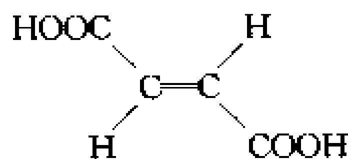
是制备不饱和聚酯、酒石酸、琥珀酸等的原料。亦用于农药马拉硫磷以及棉毛和丝织品染色助剂的制造。油脂中加入万分之一量的马来酸，可使贮存期延长 3 倍。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全．第 2 卷．北京：化学工业出版社，1989．488～494

[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd. 1951. 449～450

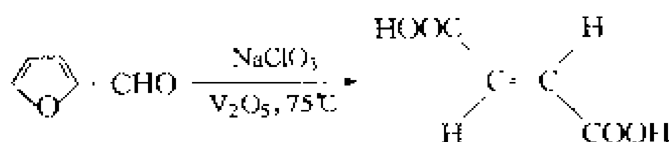
[3] Bhattacharyya, et al. J Appl Chem, 1958, 8: 728

(15) 富马酸 fumaric acid [110－17－8]



$C_4H_4O_4$，相对分子质量 116.07。系统名反丁烯二酸，又称延胡索酸。无色针状或片状晶体，有水果酸味。mp 286～287℃（封闭毛细管，快速升温），200℃时升华，250～300℃转化为马来酸酐，并部分炭化。d_4^{20} 1.635（固体）。K_1 9.57×10^{-4}（25℃），K_2 4.13×10^{-5}（25℃）。微溶于冷水，易溶于热水，溶于乙醇，难溶于苯，水中溶解度（g/100g 水）：0.638（25℃），1.07（40℃），2.34（60℃），8.93（100℃）。

实验室用糠醛为原料，在 V_2O_5 催化下用 $NaClO_3$ 氧化制备[1,2]。



在浓盐酸催化下，马来酸的热水溶液经回流后，可转化为富马酸[2]。工业上采用顺丁烯二酸为原料，在硫脲催化下进行构型转化制得[3]。

主要用作透平油、液压油的防锈添加剂。

[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.622

[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951. 450

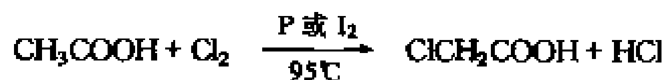
[3] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1989.242

(16) **氯乙酸** chloroacetic acid [79－11－8]



$C_2H_3ClO_2$，相对分子质量 94.50。亦称一氯乙酸，缩写名 MCA。无色晶体，有刺激性气味。存在四种晶型，其熔点不同：α 型 63℃，β 型 55～56℃，γ 型 50.2℃，δ 型 42.75℃。商品氯乙酸的 mp 61～63℃。bp 189℃，104℃/2.67kPa。d_4^{70} 1.370。n_D^{60} 1.4330。可溶于水、乙醇、乙醚、二硫化碳和氯仿等。K_a 1.55×10^{-3}(25℃)。易潮解，应贮存在阴暗和干燥处。工业氯乙酸含有少量二氯乙酸，含量应≤0.1%～0.5%。有毒，并有强烈的刺激性和腐蚀性，LD_{50}76mg/kg(家鼠，经口)。

由冰醋酸在少量磷或碘存在下，通入氯气，经冷却、结晶、过滤制得[1,2]。



$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow[95℃]{P 或 I_2} ClCH_2COOH + HCl$$

医药工业中用于合成咖啡因、巴比妥、肾上腺素、维生素 B_6 等。农药工业中用于合成乐果、2,4－D 丁酯、萘乙酸等。此外，还用于生产染料，也是合成羧甲基纤维素的原料。

[1] Faith, et al. Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1975.254～257

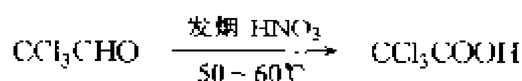
[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951.419

(17) **三氯乙酸** trichloroacetic acid [76－03－9]



$C_2HCl_3O_2$，相对分子质量 163.40。缩写名 TCA。无色晶体，有特殊气味。mp58℃(α 型)，49.6℃(β 型)。bp197.5℃。d_4^{60} 1.629。n_D^{61} 1.4603。可溶于水、乙醇、乙醚。水溶液呈强酸性，K_a 0.2159，0.1mol/L 水溶液 pH 1.2。有毒，LD_{50}3 300mg/kg(大鼠，经口)。易潮解，需密闭贮存，切勿接触皮肤。低于 30% 的水溶液不宜贮存，易分解形成氯仿、氯化氢、二氧化碳等。

由三氯乙醛用硝酸氧化制备[1－3]。



也可将一氯乙酸的母液，以硫磺粉为催化剂，在 90～100℃ 下继续氯化，再结晶制得[4]。

用作测定氰化物、胆色素的试剂，蛋白质沉淀剂。

[1] Parkes G D, et al. Chem & Ind [London], 1954; 222

[2] 顾翼东等. 化学词典. 上海：上海辞书出版社，1989. 67

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951. 422

[4] U S Pat. 2 832 803

(18) 乳酸 lactic acid

$CH_3CHCOOH$ (OH 连于 CH)

$C_3H_6O_3$，相对分子质量 90.08　系统名 2－羟基丙酸，亦称 α－羟基丙酸。含有一个手性碳原子，能以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。

(＋)－乳酸 [79－33－4]：右旋体。也称 L－(＋)－乳酸。在氯仿或醋酸中重结晶所得晶体 mp 53℃。$[\alpha]_D^{15}+2.6°$。pK_a 3.79 (25℃)。右旋乳酸的大多数金属盐为左旋体，如乳酸锌(含两分子结晶水)，$[\alpha]_D^{25}-8.2°$($c=2.5$，水溶液)。存在于人体和动物的血液、肌肉、肝脏、肾脏和百里香属植物中。人体剧烈运动后，血液和肌肉中的右旋乳酸含量增加，会感到肌肉"酸胀"。右旋乳酸可从外消旋乳酸拆分得到；亦可用糖类为原料，经右旋乳酸杆菌发酵制取[1]。

(－)－乳酸[10326－41－7]：左旋体。也称 D－(－)－乳酸。在乙醚和异丙醚中结晶所得晶体 mp 52.8℃。bp 103℃/0.27 kPa。$[\alpha]_D^{15}$ 2.6°。pK_a 3.83。溶于水、乙醚、乙醇、丙酮和甘油，不溶于氯仿。左旋乳酸的大多数金属盐为右旋体，如乳酸锌(含两分子结晶水)，$[\alpha]_D^{14}+8.18°$ ($c=2.5$，水溶液)。左旋乳酸可以从外消旋乳酸拆分得到[1]；亦可用糖类为原料，在左旋乳酸杆菌存在下发酵制得。

(±)－乳酸 [598－82－3]：外消旋体。也称 DL－乳酸。无色晶体。mp16.8℃。bp 122℃/1.99 kPa。d_4^{20} 1.206。n_D^{20} 1.4392。K_a(25℃) 1.38×10^{-4}。溶于水、乙醇和糠醛，略溶于乙醚，不溶于氯仿、石油醚和二硫化碳。常压下蒸馏易分解，浓缩至 50%时，部分变成乳酸酐。工业品中常含有 10%～15%乳酸酐。基本无毒性，LD_{50}3.7g/kg(家鼠，经口)。存在于酸牛奶、果汁和啤酒中。用玉米、马铃薯等含淀粉类物质为原料，糖化接入乳酸菌，在 pH 5，49℃ 条件下发酵数天，再经钙化、酸化、浓缩、过滤等可得到(±)－乳酸[3]。

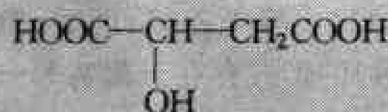
医药上用作消毒防腐剂，蒸气可用于室内消毒。还可用作羊毛染色的媒染剂、食品酸味剂。

[1] Greavs A. Ind Eng Chem, 1942, 34:1522

[2] Borsook, et al. J Biochem, 1933, 102:449

[3] Prescott S C, et al. Industral Macrobiology. 3rd ed. New York: McGrow Hill, 1959.304～331

(19) 苹果酸 malic acid [6915－15－7]



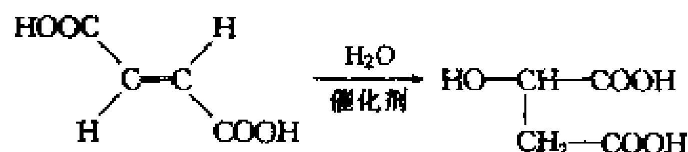
$C_4H_6O_5$，相对分子质量 134.09。系统名 2－羟基丁二酸(2－hydroxybutanedioic acid)。无色晶体或粉末，广泛存在于植物的果实中。稍有吸湿性，加热至 180℃时分解。分子内有一个手性碳原子，能以右旋体、左旋体和外消旋体三种形式存在。

D－(＋)－苹果酸[636－61－3]：右旋体。mp 101℃。d_4^{20} 1.5950。溶于水、甲醇、乙醇与丙酮。

L－(－)－苹果酸[97－67－6]：左旋体。mp100～103℃，在 140℃分解。d_4^{20} 1.5950。pK_{a1}2.39(25℃)，pK_{a2}5.51(25℃)。溶于水、甲醇、乙醇与丙酮。

DL－苹果酸[617－48－1]：外消旋体。无色晶体。mp133℃(125～126℃)。d_4^{20} 1.6010。pK_{a1}2.40(25℃)，pK_{a2}4.44(25℃)。溶于水、甲醇、乙醇与丙酮。

用富马酸或马来酸在加压、加热，并有氢氧化钠(或硫酸)或各种金属催化剂存在下与水反应制得[1,2]：

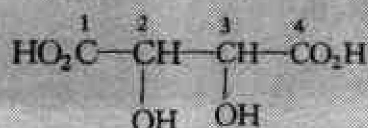


是一种安全的食品添加剂，用于饮料、酸味剂、色调保持剂、防腐剂。也用于工业除臭剂、牙齿清洁剂、烟草增香剂。苹果酸钠是低盐饮食病人的调味品。苹果酸酯可防止烹调油飞溅。

[1] Mckenzie A, et al. J Chem Soc, 1923, 123:2875

[2] Brit Pat. 1 177 680

(20) 酒石酸 tartaric acid [526－83－0]



$C_4H_6O_6$，相对分子质量 150.09。系统名 2,3－二羟基丁二酸。分子中有两个相同的手性碳原子，故有三种立体异构体，但能以四种形式存在：右旋体、左旋体、内消旋体和外消旋

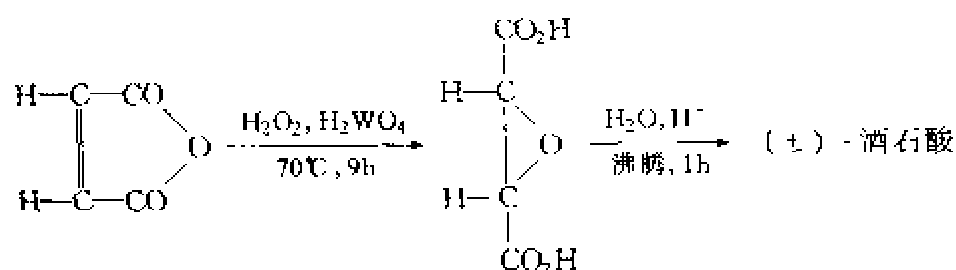
体,后者是由等物质的量的右旋体和左旋体组成的。酒石酸的构型过去用 D - L 标记法,出现两种情况:以 C-3 标记是 L-(+)或 D-(-),以 C-2 标记是 L-(-)或 D-(+),现在采用 $R-S$ 标记法则完全统一了。

(+)-酒石酸[87-69-4]:右旋体。系统名 L-(+)-酒石酸或(2R,3R)-(+)-酒石酸。棱柱晶体。mp169~170℃。d_4^{20} 1.7598。n_D^{20} 1.4955。$[\alpha]_D^{20}$ +12.0°(c=20.0, H_2O),$[\alpha]_D^{20}$ +13.7°(c=17.4,H_2O)。pK_{a1} 2.98,pK_{a2} 4.34(25℃)。易溶于水,溶解度(g/100g 水)为:115.04(0℃),139.44(20℃),147.44(25℃),195.0(50℃),343.35(100℃)。溶于乙醇、丙酮,微溶于乙醚,不溶于氯仿。以游离酸和某些盐(钾、钠等)的形式存在于葡萄等一些水果和植物的汁液中。用葡萄酒制造中产生的酒石与石灰乳和硫酸钙反应,然后用硫酸酸化而得[1,2]。可用作软饮料(不含酒精的饮料)和果胶冻等的酸味剂、媒染剂、金属清洗剂、碱性有机物外消旋体的拆分试剂。还用于制造药物和焙用粉等。

(-)-酒石酸[147-71-7]:左旋体。系统名 D-(-)-酒石酸或(2S,3R)-(-)-酒石酸。物理性质与右旋体相同。$[\alpha]_D^{20}$ -12.0°(c=20.0,H_2O),$[\alpha]_D^{20}$ -11.5°(c=10,H_2O)。可由拆分外消旋酒石酸获得[2]。工业上尚未利用。

m-酒石酸[133-37-9]:内消旋体。系统名(2R,3S)-m-酒石酸。三斜片状晶体。mp146~148℃(159~160℃)。d_4^{20} 1.666。n_D1.5。pK_{a1}3.11,pK_{a2}4.80。溶于水(125g/100g 水,20℃)和乙醇。未发现天然产物。可由马来酸用高锰酸钾氧化制得[2],亦可由(+)-酒石酸转变为(±)-酒石酸时的副产物形式得到[3]。

(±)-酒石酸[133-37-9]:外消旋体。系统名 DL-酒石酸或(2R,3S)-酒石酸或(2S,3R)-酒石酸。单斜棱柱体。mp205~206℃。pK_{a1}2.96,pK_{a2}4.24。在水中的溶解度小于右和左旋体:9.23(0℃),20.6(20℃),24.61(25℃),59.54(50℃),184.91(100℃)。溶于乙醇,微溶于乙醚。实验室和工业上是在催化剂作用下,用过氧化氢氧化马来酸酐或马来酸制得[3-5]。



用于制造药物和焙用粉等。还可用作媒染剂和鞣剂等。

[1] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 13. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc,1981.111～121

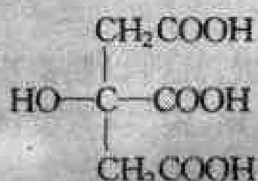
[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京:科学出版社,1992. 1605

[3] 樊能廷编著．有机合成事典．北京:北京理工大学出版社,1992.669～670

[4] Bewsey J A. Chem Ind, 1977,3:119～120

[5] Gilman H. Organic Syntheses Coll Vol 1. 2nd ed. N Y: Queens College, Flushing,1956. 497～499

(21) 柠檬酸 citric acid [77－92－9]



$C_6H_8O_7$,相对分子质量 192.12。系统名 2－羟基－1,2,3－丙烷三羧酸,又名枸橼酸。无色晶体或粉末,有香味。易潮解。mp153℃。d_4^{20} 1.665(固体)。一般含有一分子结晶水,在干燥空气中或加热至 40～50℃ 时易失去结晶水。易溶于水和乙醇,可溶于乙醚。水溶液呈酸性,25℃时 pK_{a1} 3.128, pK_{a2} 4.761, pK_{a3} 6.396。25℃时在乙醚、氯仿、戊醇和醋酸乙酯中的溶解度(g/100g 溶剂)分别为:2.17, 0.007, 15.43 和 5.28。柠檬酸钙盐在冷水中比在热水中易溶解。无毒,LD_{50} 795mg/kg(家鼠,腹腔注射),其钾盐或钠盐对人体也没有明显危害。

工业上生产柠檬酸主要用发酵法,即利用碳水化合物(糖类)为原料,黑曲霉为菌种,要求发酵糖液中含有镁盐、钾盐、磷酸盐,并以铵盐作为酸化剂,在 pH <3.5 的酸性条件下发酵[1～3]。

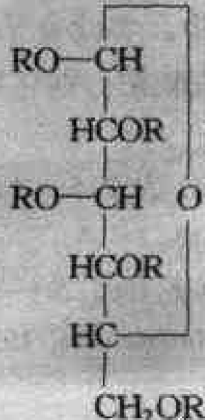
广泛用作食品酸化剂、药物添加剂和血液抗凝剂。金属表面的锈渍或油污可用柠檬酸浸渍除去。也用作水泥缓凝剂和锅炉清洗剂。

[1] U S Pat. 2 970 084

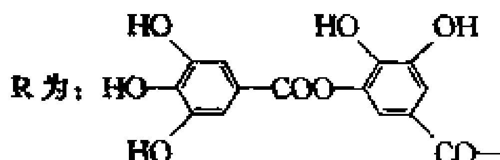
[2] Von Loesecke. Chem & Eng News, 1945,23: 1952

[3] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京:化学工业出版社,1989. 545～548

(22) 单宁酸 tannic acid [1401－55－4]



$C_{76}H_{52}O_{46}$,相对分子质量 1701.22。又称单宁(tannin)、鞣酸(gallotannin)、五棓子单宁酸。结构至今尚不清楚,一般认为是葡萄糖的五个羟 基和没食子酰没食子酰基结合而成的酯。

R 为:


没食子酰没食子酰基

淡黄色无定形粉末或鳞片状、海绵状固体。有特殊气味,味

极涩。曝露在空气中易氧化变黑。可燃。mp210～215℃(分解)。易溶于水、乙醇、丙酮和甘油，几乎不溶于乙醚、氯仿、苯和石油醚。低毒，但大量摄取可引起呕吐、腹痛、腹泻，并可导致循环系统障碍致死。LD_{100} 6.0g/kg(家鼠，经口)。在高温下可分解生成连苯三酚和二氧化碳。出售单宁酸通常含10%水分。

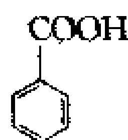
将粉碎后的五棓子用大量温水萃取，萃取液经减压浓缩后，再经喷雾干燥而得[1,2]。中国产的五棓子含有70%左右的单宁酸，土耳其产的五棓子含有50%～60%单宁酸

主要用作染色中的媒染剂，也用以制取棓酸、焦棓酸，还可以制造皮革鞣剂、橡胶凝固剂、蛋白质和生物碱沉淀剂，以及测定铍、铝、镍、铜等金属的试剂。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编辑出版.世界精细化工手册 第1册.1985.755～756

[2] 化学工业部科学技术情报研究所编.化工产品手册:有机化工原料 上册.北京:化学工业出版社,1989.247

(23) 苯甲酸 benzoic acid [65－85－0]



$C_7H_6O_2$，相对分子质量122.12。俗称安息香酸。无色单斜叶片状晶体。mp122.4℃，加热至100℃左右开始升华。bp 249.2℃，227℃/5333kPa，186.2℃/13.33kPa，132.1℃/1.34 kPa。d_4^{15} 1.2659　$n_D^{131.9}$ 1.504。闪点121℃(闭杯)。K_a 6.40×10^{-5}(25℃)。饱和水溶液pH 2.8(25℃)。微溶于水，可溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯、二硫化碳、四氯化碳和松节油中。在不同温度下，苯甲酸在水中的溶解度(g/100mL水)为：0.17(25℃)，0.95(50℃)，0.275(80℃)，6.8(95℃)。在370℃时分解为二氧化碳和苯，同时有少量分解为苯酚和一氧化碳。

存在于安息香胶(约含20%)和多种果浆(约含0.05%)中。实验室采用甲苯高锰酸钾氧化法制备[1]。工业上一般用甲苯为原料，环烷酸钴为催化剂，在140～160℃和0.3MPa下，通入空气氧化制备[2,3]。

苯甲酸及其钠盐可用作食品防腐剂，苯甲酸抑菌最佳pH为2.5～4.0。是制造染料和药物的中间体。也可用作生产对苯二甲酸的原料。

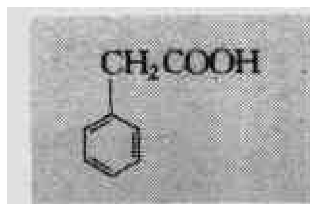
[1] 周科衍等主编.有机化学实验.第2版.北京:高等教育出版社,1985.204～206

[2] Faith, et al. Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1975. 138～144

[3] 化学工业部科学技术情报研究所编.化工产品手册:有机化工原料 下册.北

京:化学工业出版社,1985. 136

(24) 苯乙酸 phenylacetic acid [103-82-2]



$C_8H_8O_2$,相对分子质量 136.14。又称苯基醋酸。减压蒸馏可得无色小叶状晶体,石油醚中重结晶则得无色片状有光泽的晶体。有特殊气味。mp76.5℃。bp265.5℃,198.2℃/13.33kPa,173.6℃/5.33kPa,127℃/0.67kPa。d_4^{77}1.091,d_4^{20}1.228(固体)。K_a5.56×10^{-5}(25℃)。微溶于冷水,易溶于热水,溶于乙醇、乙醚和氯仿等,25℃饱和水溶液浓度为 17.8g/L。对细菌有强烈的毒性,LD_{50}100~150mg/kg(小鼠,经口)。

苯乙酸以酯的形式存在于橙花油中。工业上可用氯苄经氰化生成苯乙腈,再经水解制得[1~3]。



$$PhCH_2Cl \xrightarrow{NaCN} PhCH_2CN \xrightarrow[NaOH]{H_2O} PhCH_2COONa \xrightarrow{H_2SO_4} PhCH_2COOH$$

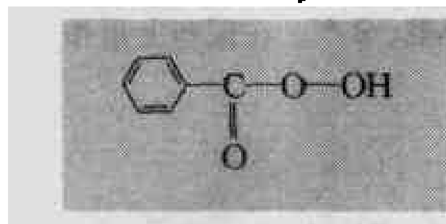
用于青霉素生产过程中,提高青霉素 G 的产量。苯乙酸甲酯或乙酯用于蔷薇花香型的调香中。也是制造杀虫剂和植物生长刺激素的原料。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951.722

[2] 樊能廷编著. 有机合成事典. 北京:北京理工大学出版社, 1992.426

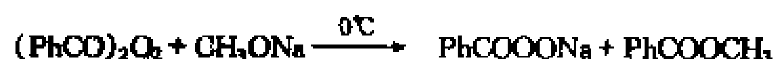
[3] 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册:有机化工原料 下册. 北京:化学工业出版社, 1989. 139

(25) 过苯甲酸 perbenzoid acid [93-59-4]

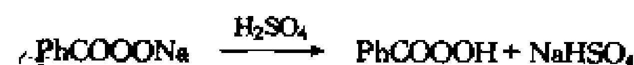


$C_7H_6O_3$,相对分子质量 138.12。又称过氧苯甲酸,苯甲酰过氧化氢。苯中结晶得无色片状晶体,有辛辣味。mp 41~43℃。bp 100~110℃/2kPa(部分分解)。微溶于水,遇水后变成液态,可溶于氯仿、四氯化碳、乙醚等。

用过氧化苯甲酰(BPO)为原料,以甲醇为溶剂,与甲醇钠反应制得[1,2]。



$$(PhCO)_2O_2 + CH_3ONa \xrightarrow{0℃} PhCOOONa + PhCOOCH_3$$



$$PhCOOONa \xrightarrow{H_2SO_4} PhCOOOH + NaHSO_4$$

或由苯甲酸与过氧化氢在甲磺酸催化下反应制得[3~5]。



$$PhCOOH + H_2O_2(70\%) \xrightarrow{CH_3SO_3H} PhCOOOH + H_2O$$

还可由苯甲酰氯与过氧化钠反应或由苯甲醛氧化制备[6]。

主要用于碳碳双键的环氧化反应，亦可用于碳碳双键的测定。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 下卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980．119－121

[2] Braun G. Org Syn, 1933, 13:86

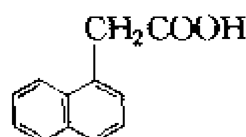
[3] 同[1]，121－122

[4] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992．659－660

[5] Baumgaten H E. Organic Synthesis Coll Vol 5. New York: John Wiley & Sons Inc, 1973．904

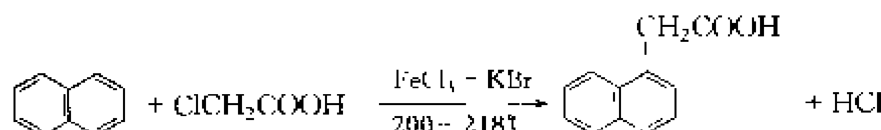
[6] 张志炳著．有机过氧化合物的合成．郑州：河南科学技术出版社，1995．85－100

(26) α－萘乙酸 α－naphthalene acetic acid [86－87－3]



$C_{12}H_{10}O_2$，相对分子质量 186.20。系统名 1－萘乙酸，缩写 NAA，国外商品名有 Fruitone－N，Planofix 等。无色针状晶体或粉末。mp134.5～135.5℃。微溶于水和乙醇，溶于丙酮、乙醚、氯仿等。中等毒性，可刺激皮肤和粘膜，对中枢神经有麻痹作用，LD_{50} 1.0g/kg(家兔，经口)。

在氯化铁催化下，由萘和氯乙酸反应制得[1－3]。



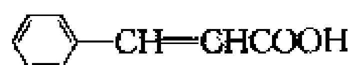
是一种植物生长刺激素，促使植物生根、开花、早熟、多产。在医药上用作生产"鼻眼净"和"眼可明"的原料。

[1] Ogata Y, et al. J Am Chem Soc, 1950, 72:4302

[2] Southwick P L, et al. ibid, 1954, 76:754

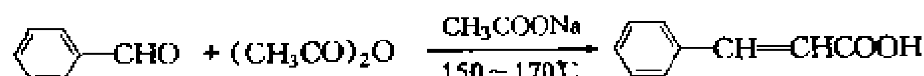
[3] 恽魁宏主编．有机化学．第2版．北京：高等教育出版社，1990．408

(27) 肉桂酸 cinnamic acid [621－82－9]



$C_9H_8O_2$，相对分子质量 148.15。系统名 3－苯基－2－丙烯酸，β－苯基丙烯酸，俗称桂皮酸。无色针状晶体，有桂皮香味。可燃。有顺式和反式两种异构体，一般为反式。反式肉桂酸 mp133℃。bp300℃。d_4^4 1.2475。25℃时 K_a 3.5×10^{-5}。微溶于冷水，易溶于热水，易溶于苯、乙醚、丙酮、醋酸和二硫化碳等，肉桂酸的碱金属盐可溶于水。

由苯甲醛和醋酸酐在醋酸钠(或钾)存在下缩合制得(Perkin 反应)[1－4]。



主要用于制备酯类,肉桂酸甲酯、乙酯可用作食品香料、化妆品香料。用于生产药物"心可定"。在农药方面,可用作生长促进剂、长效杀菌剂(果品和蔬菜的防腐等)。也可用作测定铀和钒的试剂。

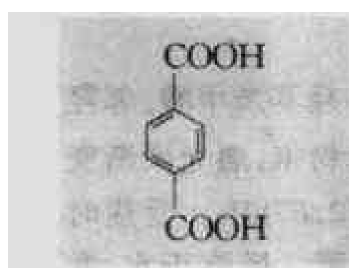
[1] 周科衍等主编.有机化学实验.第2版.北京:高等教育出版社,1985.290~292

[2] House H O. Mordern Synthetic Reactions. 2nd ed. California: The Benjamin Cummings Publishing Company, 1972. 660~663

[3] Brester R Q. Unitized Experiments in Organic Chemistry. 2nd ed. New York:D Van Nostrand Company Inc, 1964. 202~203

[4] Johnson J R. Org Reactions, 1942, I:210

(28) 对苯二甲酸 terephthalic acid [100-21-0]



$C_8H_6O_4$,相对分子质量166.13。系统名1,4-苯二甲酸,缩写TPA。无色针状晶体或白色无定形粉末。约300℃以上升华。可燃。不溶于水、乙醚、冰醋酸和氯仿,微溶于冷的乙醇,在热乙醇中溶解度增大,可溶于碱溶液。低毒,但对患过敏症者可引起皮疹或支气管哮喘,LD_{50} 6.0g/kg(家鼠,经口)。

工业上主要采用对二甲苯空气氧化法生产[1,2]。对二甲苯在醋酸溶剂中,以醋酸锰(或钴)为催化剂,四溴乙烷为助催化剂,在加热加压下用空气氧化制得。

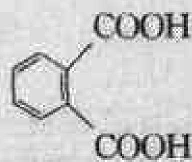


主要用于制造聚酯纤维(涤纶)的原料,也用于制造绝缘漆,或用作染料中间体。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编.化工产品手册:有机化工原料 下册.北京:化学工业出版社,1989.143~144

[2] 安东新午等编.石油化学工业手册 中册.北京:燃料化学工业部出版社,1970.592~594

(29) 邻苯二甲酸 phthalic acid [88-99-3]



$C_8H_6O_4$、相对分子质量166.13。系统名1,2－苯二甲酸。无色斜方晶体。mp 206℃(分解),在封闭毛细管中测得mp191℃,快速加热至约230℃时,脱水生成邻苯二甲酸酐。d_4^{20} 1.593(固体)。略溶于水和乙醚,可溶于甲醇和乙醇,不溶于氯仿和苯,常温下在甲醇、乙醇、乙醚、水中溶解1g邻苯二甲酸需要的溶剂量分别为:5.3mL, 10mL, 250mL和160mL。LD_{50}7.9g/kg(家兔,经口)。

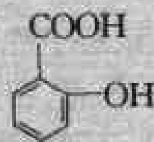
由邻甲基苯甲酸[1]或邻二甲苯氧化[2]制得。也可由邻苯二甲酸酐水解得到。

用于涂料、染料和药物的制造,以及分析用试剂。

[1] U S Pat. 3 064 046

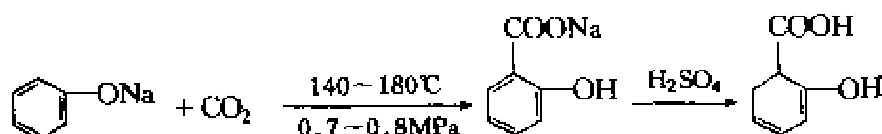
[2] U S Pat. 3 088 974

(30) 水杨酸 salicylic acid [69－72－7]



$C_7H_6O_3$,相对分子质量138.12。系统名2－羟基苯甲酸,邻羟基苯甲酸,亦称柳酸。无色针状晶体或白色粉末,遇光渐渐变色。有辛辣味。mp 157～159℃。bp211℃/2.67kPa。受热时升华,快速加热时,分解生成苯酚和二氧化碳。微溶于水,常温下460mL水可溶解1g水杨酸,在热水中溶解度明显增大,15mL沸水能溶解1g水杨酸,可溶于乙醇、乙醚、丙酮和氯仿,略溶于苯(135mL苯能溶解1g)。饱和水溶液pH 2.4。对皮肤和粘膜有刺激性,在人体内有积累作用,LD_{50}1.3g/kg(家兔,经口)。易氧化,需避光保存。

工业上由苯酚钠盐和二氧化碳在加热加压下反应制得(Kolbe－Schmitt反应)[1－4]。



用于医药、食品及香料工业。由水杨酸制造的主要药物有水杨酸钠、冬青油(水杨酸甲酯)、阿斯匹林(乙酰水杨酸)等。染料工业中用以制造媒染纯黄、直接棕3GN、酸性铬黄等。还可做橡胶硫化延缓剂和消毒防腐剂。

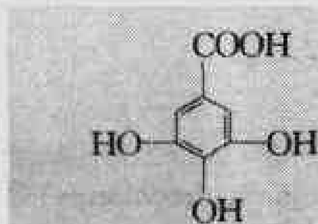
[1] Faith, et al. Industrial Chemicals 3rd ed. New York: Wiley, 1965. 652～655

[2] Lindsey A S, et al. Chem Rev, 1957, 57:538

[3] Ayres I C. Carbanion in Synthesis. 1966. 168～173

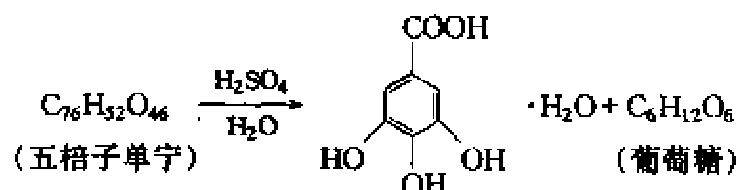
[4] 化学工业部科学技术情报研究所编.化工产品手册:有机化工原料 下册.北京:化学工业出版社,1989.151

(31) **没食子酸** gallic acid [149 - 91 - 7]



$C_7H_6O_5$,相对分子质量 170.12。系统名 3,4,5 - 三羟基苯甲酸,俗名棓酸。无色或淡黄色针状或棱状晶体,有绢丝光泽。有收敛性。一般含有一分子结晶水,加热至 100 ~ 120℃ 时可失去结晶水。mp240℃(分解)。常温下,87mL 水能溶解 1g 没食子酸;在沸水中溶解度增大,3mL 水即能溶解 1g;在乙醇、乙醚、甘油和丙酮中溶解 1g 没食子酸所需的溶剂量分别为:6mL, 100mL, 10mL 和 5mL。不溶于苯、氯仿和石油醚。属低毒类物质,LD_{50} 4g/kg(家兔,皮下注射)。见光易氧化,应避光并密闭保存。

由五棓子单宁经酸水解或发酵制得[1-3]。



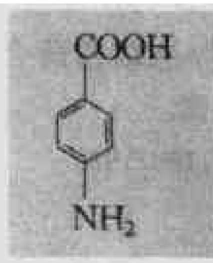
用于制造焦性没食子酸(连三酚或焦棓酸)、药物、墨水、媒染性染料等,也用作鞣革剂及测定钼、钙、铌、铈、铀等的分析试剂。

[1] C A. 42,3 901 i(1948)

[2] U S Pat. 2 723 992

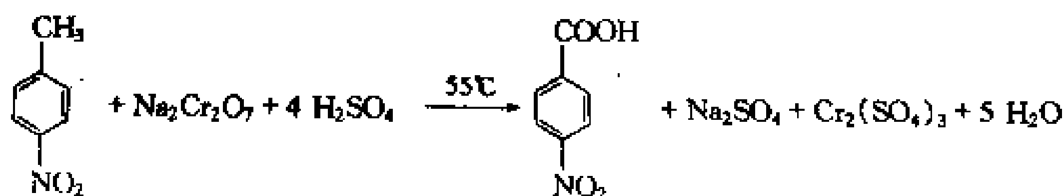
[3] 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册:有机化工原料 下册. 北京:化学工业出版社,1989. 155

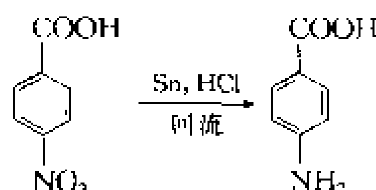
(32) **对氨基苯甲酸** *p* - aminobenzoic acid [150 - 13 - 0]



$C_7H_7NO_2$,相对分子质量 137.13。系统名 4 - 氨基苯甲酸,缩写 PABA。淡黄色晶体,纯品无色。味苦。mp187.0 ~ 187.5℃。pK_a 4.65,0.5% 水溶液 pH 3.5。微溶于冷水,可溶于热水、乙醇、乙醚和乙酸乙酯,微溶于苯,不溶于石油醚。在日光照射下或在空气中易氧化。

以对硝基甲苯为原料,在硫酸存在下,用重铬酸钠进行氧化制得对硝基苯甲酸[1],然后在酸性介质中用锡粉还原制得[2]。



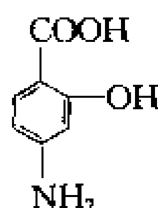


用于制造苯佐卡因(benzocaine)、盐酸普鲁卡因(procaine hydrochloride)等局部麻醉药物。也是制造染料的中间体。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册:有机化工原料 下册．北京:化学工业出版社,1989.249

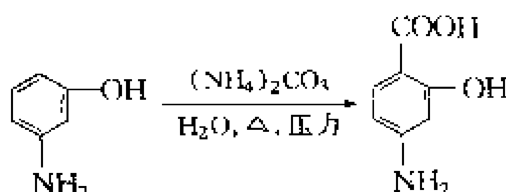
[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London:Baird and Tatlock Ltd, 1951. 718~719,865~866

(33) 对氨基水杨酸 *p* aminosalicylic acid [65-49-6]



$C_7H_7NO_3$,相对分子质量153.13。系统名4-氨基-2-羟基苯甲酸,缩写PAS。无色至粉红色晶体。mp 150~151℃(分解)。微溶于水,在热水中溶解度增大,可溶于乙醇和乙醚,不溶于苯。pK_a3.25,0.1%水溶液pH 3.5。水溶液或盐酸盐溶液受热后易脱羧,主要生成含间氨基苯酚的棕色溶液。为低毒类物质,对肠胃有一定的刺激作用,LD_{50}4g/kg(家鼠,经口)。

由间氨基苯酚与碳酸铵和水,在加热加压下反应制得[1-3]。



是抗结核药,虽然药效不如异烟肼,但与链霉素或异烟肼等抗结核药合用,可延缓抗药性的出现。临床上使用的口服药剂是其钠盐、钙盐。

[1] 黄天守编译．化学化工药学大辞典．台北:大学图书公司出版,1982.93

[2] Sheehen J T. J Am Chem Soc, 1948, 70: 1665

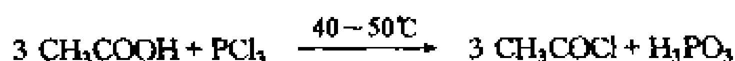
[3] U S Pat. 2 844 625

(34) 乙酰氯 acetyl chloride [75-36-5]

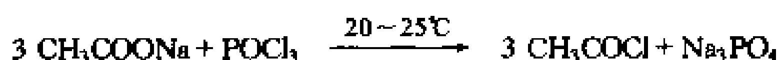
CH_3COCl

C_2H_3ClO,相对分子质量78.50。无色液体。mp -112℃。bp52℃。d_4^{20} 1.1051。n_D^{20} 1.3898。易燃,闪点5℃(闭杯)。遇空气冒烟(与水气作用放出氯化氢),在水中剧烈水解。能与苯、氯仿、乙醚、冰醋酸和石油醚等混溶。有毒,对皮肤和眼睛有强烈刺激作用。需防水密封保存。

可用冰醋酸与三氯化磷[1~3]或无水醋酸钠与氧氯化磷反应制得[4]。



$$3\ CH_3COOH + PCl_3 \xrightarrow{40\sim50℃} 3\ CH_3COCl + H_3PO_3$$



$$3\ CH_3COONa + POCl_3 \xrightarrow{20\sim25℃} 3\ CH_3COCl + Na_3PO_4$$

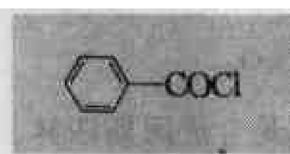
主要用作有机合成中的乙酰化剂，以及试剂中水分的测定等。

[1] 周科衍等主编．有机化学实验．第2版．北京：高等教育出版社，1984．211～213

[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951.363－364

[3] Brester R Q, et al. Unitized Experiments in Organic Chemistry. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Company Inc, 1964. 103～104

(35) 苯甲酰氯 benzoyl chloride [98－88－4]



C_7H_5ClO，相对分子质量 140.57。无色刺激性液体，具有强烈的渗透性。mp －1.0℃。bp197.2℃，100℃/4.67kPa，82.3℃/2kPa，71℃/1.2kPa。d_4^{25} 1.2070。n_D^{20} 1.5537。能与乙醚、苯和二硫化碳等混溶。遇水逐渐分解成苯甲酸，放出氯化氢。有毒，催泪性强，操作时需戴好防护用具。

可由苯甲酸和亚硫酰氯在回流下反应制得[1]。工业上采用苯甲酸加热至熔融状态，于 130～150℃通入光气则生成苯甲酰氯[2]。



$$PhCOOH + SOCl_2 \xrightarrow{80\sim90℃} PhCOCl + SO_2 + HCl$$



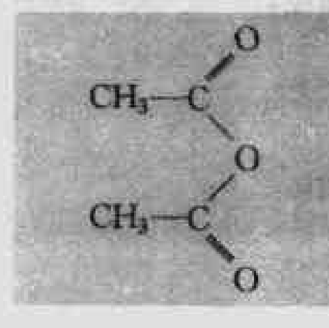
$$PhCOOH + COCl_2 \xrightarrow{130\sim150℃} PhCOCl + HCl + CO_2$$

主要做苯甲酰化试剂，也是染料和医药工业的原料，以及用来制造聚合反应中常用的引发剂过氧化苯甲酰(BPO)等。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 3rd ed. London: Longmans, 1956.792

[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 下册．北京：化学工业出版社，1989，162

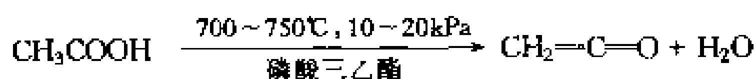
(36) 乙酸酐 acetic anhydride [108－24－7]

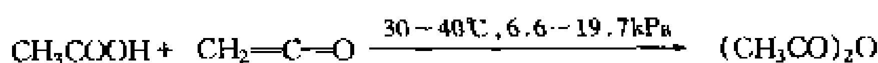


$C_4H_6O_3$，相对分子质量 102.09。又称醋酸酐。无色液体，有刺激性气味和腐蚀性。mp －73℃。bp139℃。d_4^{15} 1.080。n_D^{20} 1.3909。略溶于水，在水中慢慢生成乙酸。能与氯仿、苯、乙酸乙酯等混溶。自燃温度 389℃。在空气中的爆炸极限 2.67%～10.13%(体积分数)。属高毒性物质，对眼睛和呼吸道粘膜有强烈的刺激性，还能引起

组织细胞的蛋白质变性，LD_{50} 1.78g/kg（家兔，经口），空气中最高允许浓度为5 μg/g。

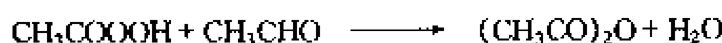
工业上采用乙酸为原料，经催化（常用磷酸三乙酯）裂解制成乙烯酮，再由乙酸吸收乙烯酮生成乙酸酐[1]。





或用乙醛为原料，醋酸铜－醋酸钴为催化剂，乙酸乙酯或乙酸为溶剂，经氧气氧化生成过氧乙酸，后者与过量的乙醛反应生成乙酸酐[1~3]。





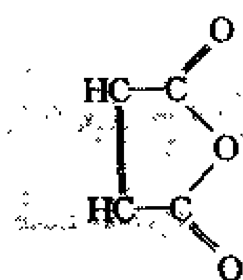
用作乙酰化剂。工业上主要用于制造醋酸纤维素。也是合成阿斯匹林、地巴唑等药物的原料。分析化学中用于水分测定等。

[1] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京：化学工业出版社，1989.256

[2] Faith, et al. Industrial Chemicals.4th ed. New York: Wiley－Interscience, 1975.16～20

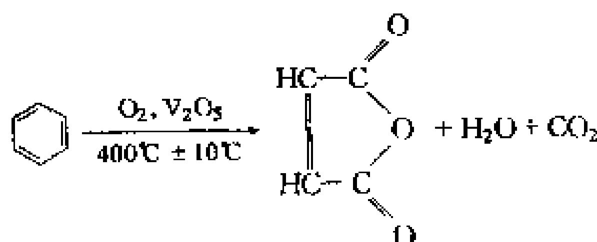
[3] Carpeuter B H. Ind Eng Chem Process Design Development, 1965, 4:105

(37) 马来酸酐 maleic anhydride [108－31－6]



$C_4H_2O_3$，相对分子质量98.06。顺丁烯二酸酐，又称失水苹果酸酐。无色针状晶体，易升华。mp52.8℃。bp 202℃，179.5℃/53.33kPa，155.9℃/26.66kPa，63.4℃/0.67kPa。d_4^{20} 1.480，d_4^{60} 1.341，d_4^{70} 1.30。自燃温度447℃。在水中易水解生成马来酸。可溶于乙醚、丙酮、氯仿、乙酸乙酯、石油醚、苯和二氧六环等。在乙醇中形成单酯。25℃溶解100g马来酸酐所需的溶剂量为：丙酮227g，乙酸乙酯112g，氯仿52.5g，苯50g。有毒，强烈刺激粘膜。

以精苯为原料，在钒系催化剂存在下用空气氧化制得[1,2]。

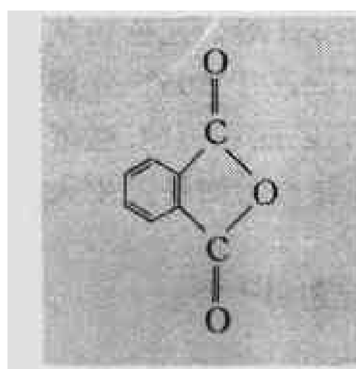


主要用于制造不饱和聚酯树脂、醇酸树脂。也是制造农药、医药、增塑剂及纺织印染助剂快速渗透剂－T的原料。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1989．258～260

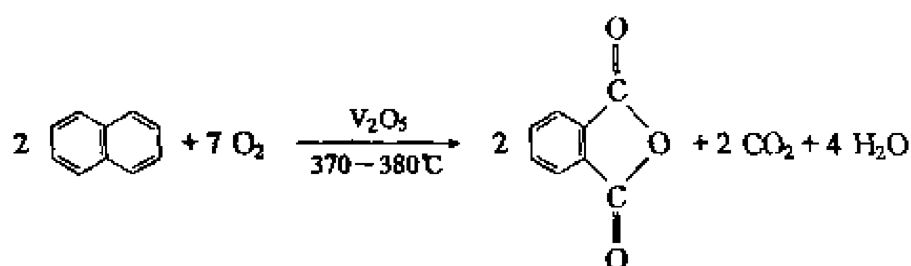
[2] Wohlfahrt K, et al. Hydrocarbon Process, 1980, 59：83, 167

(38) 邻苯二甲酸酐 phthalic anhydride [85－44－9]

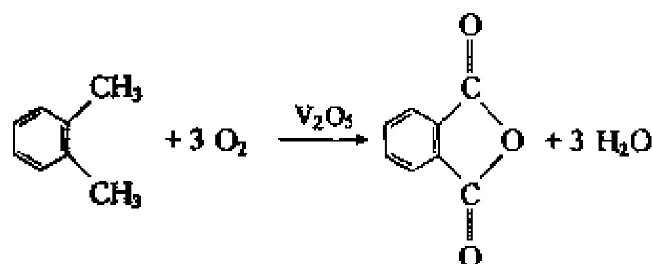


$C_8H_4O_3$，相对分子质量148.11。无色有光泽的针状晶体，可升华。mp130.8℃。bp295℃。d_4^4 1.527（固体）。闪点152℃（开杯）。自燃温度584℃。微溶于冷水，在水中水解生成邻苯二甲酸，微溶于乙醚。具有中等毒性，对皮肤和粘膜有刺激性，LD_{50} 8g/kg（家鼠，经口），空气中最高允许浓度为2μg/g。

工业上采用工业萘为原料，在五氧化二钒催化下，用空气高温氧化制造[1,2]。



近年来，逐渐转用邻二甲苯为原料[3,4]，在五氧化二钒催化下，用空气气相氧化制得。采用 $V_2O_5-TiCl_2$－硅胶系催化剂，可提高产率[5]。



主要用于生产醇酸树脂和聚酯树脂。用于生产通用增塑剂邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）和邻苯二甲酸二异辛酯（DOP），以及染料中间体。在医药工业中制造缓泻剂酚酞等。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　下册．北京：化学工业出版社，1989．169

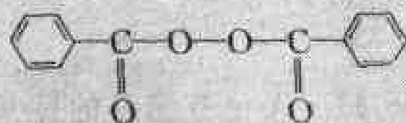
[2] U S Pat. 3 112 234

[3] Toland W G, et al. Oil Gas, 1955, 54: 232

[4] U S Pat. 3 178 452

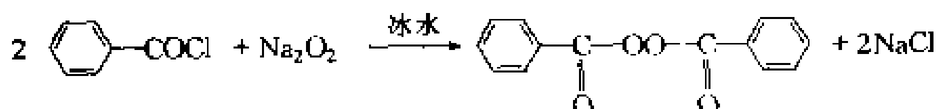
[5] Wain Wright M S, et al. Catal Rev Sci Eng, 1979, 19: 211

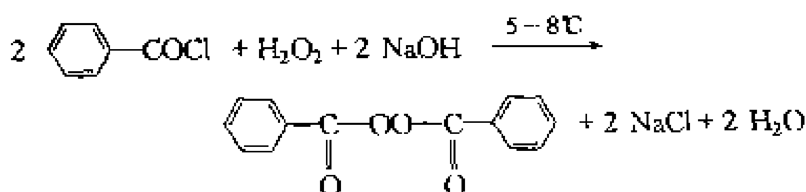
(39) 过氧化苯甲酰 benzoyl peroxide [94－36－0]



$C_{14}H_{10}O_4$，相对分子质量 242.22。亦称过氧化二苯甲酰，缩写 BPO，国外商品名有 Acetoxyl，Acnegel，Benoxyl 等。无色粉状晶体。mp 103～105℃。高于 105℃ 分解爆炸，受撞击也易发生爆炸。d_4^{25} 1.3340。可溶于苯、氯仿、乙醚和丙酮，微溶于水、乙醇和植物油，50mL 橄榄油可溶解约 1g BPO。接触易燃物易发生火灾，应贮藏阴暗处。

由苯甲酰氯与过氧化钠（或过氧化氢和氢氧化钠）反应制得[1－3]。





是强氧化剂，可用于面粉和油脂漂白。受热至 70～90℃ 易分解生成自由基，广泛用作自由基聚合反应的引发剂。分解过程为：



[1] Vogel A I. Practical Organic Chemistry. 3rd ed. London: Longmans, 1956. 807

[2] Brester R Q. Unitized Experiments in Organic Chemistry. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Company Inc, 1964. 203

[3] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992. 620

(40) 乙酸乙酯 ethyl acetate [141－78－6]



$C_4H_8O_2$，相对分子质量 88.10。亦称醋酸乙酯。无色透明液体，有果香味，易挥发。mp －83℃。bp 77℃。d_4^{20} 0.902，d_{25}^{25} 0.898。n_D^{20} 1.3719。闪点 72℃（开杯）。自燃温度 427℃。空气中的爆炸极限 2.2%～11.5%（体积分数）。蒸气压 9.73kPa（20℃），蒸气相对密度 3.04（空气＝1）。20℃ 水中溶解度 8.7%（质量分数），25℃ 时 10 mL 水可溶解 1 mL 乙酸乙酯，可与乙醇、乙醚、丙酮混溶。与水能

形成共沸混合物(6.1%,水),共沸点 70.4℃;与乙醇能形成共沸混合物(9.0%,乙醇),共沸点 70.3℃。蒸气能引起眼角膜混浊,LD_{50} 5.6g/kg(家鼠,经口),空气中最高允许浓度 400μg/g,应密闭贮存,防火。

在硫酸催化下由乙酸和乙醇直接酯化制备[1~3]。



主要用作清漆的稀释剂,以及人造革、硝酸纤维素、塑料等的溶剂。也是制造香料、染料和药物等的原料。

[1] 周科衍等主编. 有机化学实验. 第2版. 北京:高等教育出版社, 1984.214~216

[2] Brester R Q. Unitized Experiments in Organic Chemistry. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Company Inc, 1964. 100~101

[3] Faith, et al. Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley - Interscience, 1975. 350~354

(41) **乙酸正丁酯** *n* - butyl acetate [123 - 86 - 4]

$CH_3COO(CH_2)_3CH_3$

$C_6H_{12}O_2$,相对分子质量 116.16。无色液体,有果香味。mp - 77℃。bp 126.3℃。d_{20}^{20} 0.8826。n_D^{20} 1.3951。蒸气压 1.16kPa(20℃)。闪点 22℃(闭杯)。自燃温度 421℃。稍溶于水,常温下,120 份水能溶解 1 份乙酸正丁酯,能溶于大多数烃类,能与乙醇、乙醚混溶,能溶解油脂、樟脑、树胶、松香等。有麻醉作用,有刺激性,对眼、鼻刺激强烈,LD_{50} 14.13g/kg(家兔,经口),空气中最高允许浓度 200μg/g。

在硫酸催化下,由乙酸和正丁醇直接酯化制备[1~4]。



用作有机溶剂,清漆稀释剂,火棉胶、硝化纤维素和人造革涂料等的溶剂,在医药工业中用作红霉素生产中的溶剂,日光灯生产中用作荧光粉粘合剂的溶剂以及其它有机物的溶剂。

[1] 周科衍等主编. 有机化学实验. 第2版. 北京:高等教育出版社,1984.216~219

[2] Leyes C E, et al. Ind Eng Chem, 1945, 37: 968

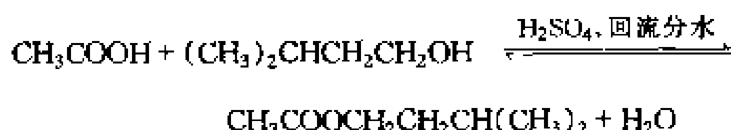
[3] U S Pat. 2 644 839

[4] Vogel I. J Chem Soc, 1948:624

(42) **乙酸异戊酯** isoamyl acetate [123 - 92 - 2]

$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ $C_7H_{14}O_2$，相对分子质量 130.18。亦称醋酸异戊酯，俗名香蕉水或梨油。无色有香蕉味的液体。mp −78.5℃。bp 142℃。d_4^{15} 0.876。n_D^{20} 1.4003。工业品的沸程为 120～145℃。闪点 33℃(闭杯)。易燃，在空气中的爆炸极限为 1%～7.5%。微溶于水，400 份水能溶解 1 份乙酸异戊酯，能与乙醇、乙醚和乙酸乙酯等混溶，25℃ 水在乙酸异戊酯中的溶解度为 1.6%(体积分数)。乙酸异戊酯刺激粘膜，在空气中最高允许浓度 100μg/g。

在硫酸催化下，由乙酸和异戊醇直接酯化制备[1,2]。



$$CH_3COOH + (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\text{回流分水}} CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2 + H_2O$$

用作果子露香精。也用作油漆和人造纤维的溶剂，鞋油抛光剂中的溶剂。

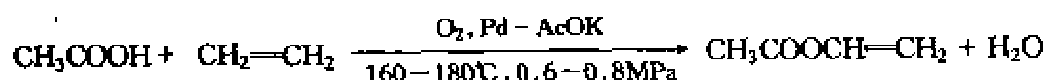
[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 上卷．北京：石油化学工业出版社，1977.273～274

[2] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.371～372

(43) 乙酸乙烯酯 vinyl acetate [108－05－4]

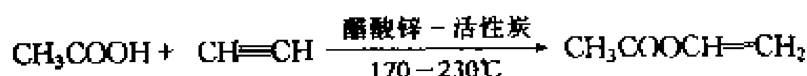
$CH_3COOCH{=}CH_2$ $C_4H_6O_2$，相对分子质量 86.09。又称醋酸乙烯酯，简称醋酸乙烯，缩写 VA。无色可燃液体，有香甜味。mp −93.2℃。bp73℃。d_4^{20} 0.932。n_D^{20} 1.3941。微溶于水，可与乙醇、乙醚等混溶，在水中溶解度为 1g/50mL 水(20℃)。闪点 −8℃(闭杯)。自燃温度 427℃。在空气中的爆炸极限为 2.6%～13.4%(体积分数)。对眼睛有刺激作用，接触皮肤可引起皮炎，LD_{50}2.92g/kg(家兔，经口)。易聚合，在光照下可聚合生成透明树脂状物质，加入对苯二酚或二苯胺阻聚剂后可使之稳定。当使用二苯胺做稳定剂时，必须在聚合前除去。

工业上由乙烯、醋酸和氧气，在钯、金等催化剂及醋酸钾助催化下，于气相反应制得[1,2]。



$$CH_3COOH + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[160-180℃,0.6-0.8MPa]{O_2,Pd-AcOK} CH_3COOCH{=}CH_2 + H_2O$$

也可用醋酸和乙炔在醋酸锌催化下加成制得[3,4]。



$$CH_3COOH + CH{\equiv}CH \xrightarrow[170-230℃]{\text{醋酸锌－活性炭}} CH_3COOCH{=}CH_2$$

是制造合成纤维“维纶”和聚乙烯醇的原料，后者广泛用于粘合剂和涂料工业。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1989.277

[2] Bedell K B. Hydrocarbon Processing, 1972, 51 (11): 141

[3] Weissemel K 等著．工业有机化学：重要原料和中间体．白凤娥等译．北京：化学工业出版社，1982.146

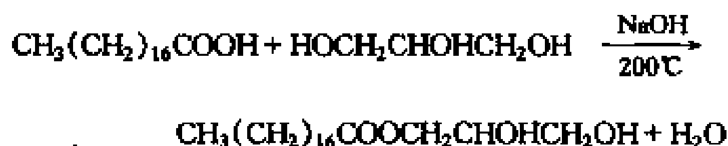
[4] G B. 1 215 210

(44) 硬脂酸单甘油酯 glyceryl monostearate [31566－31－1]



$C_{21}H_{42}O_4$，相对分子质量 358.56。缩写 GMS。白色或淡黄色蜡状固体。无毒。可燃。外消旋混合物 mp74℃。工业品 mp58～59℃，是硬脂酸和棕榈酸单甘油酯的混合物。d_4^{20} 0.9841。可分散于热水中，能溶于热的乙醇和石油醚。皂化值 164～170。酸值＜2。碘值≤4。

在氢氧化钠催化下，将熔融的硬脂酸与甘油酯化制得[1]。



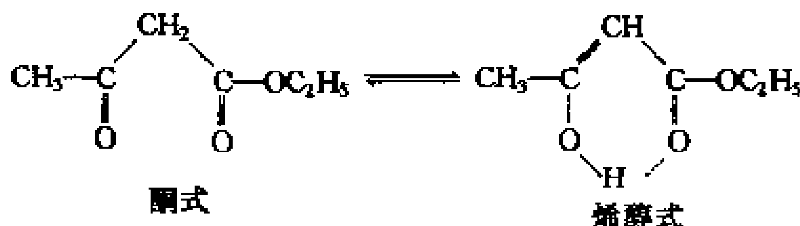
用作硝酸纤维素的增塑剂，也是配制雪花膏、冷霜的原料。在冰淇淋制造中用作乳化剂。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1989. 316～317

(45) 乙酰乙酸乙酯 ethyl acetoacetate [141－97－9]



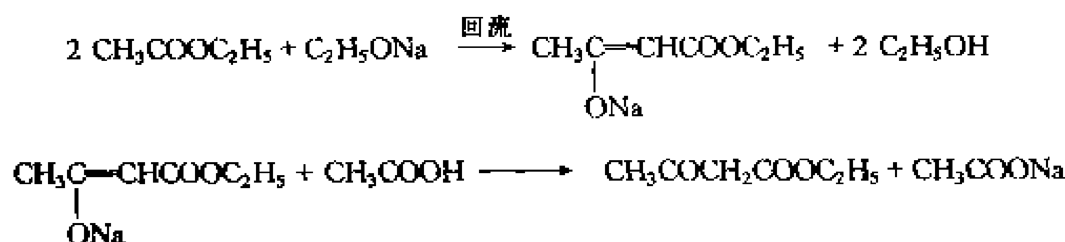
$C_6H_{10}O_3$，相对分子质量 130.14。系统名 3－丁酮酸乙酯，β－丁酮酸乙酯。无色透明带有果香味的液体。可燃。以互变异构平衡混合物的形式存在(酮式 92.3%，烯醇式 7.7%)。



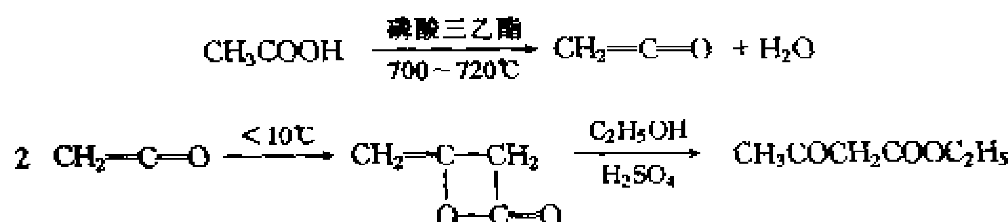
mp－80℃(烯醇式)，－39℃(酮式)，－45℃(平衡混合物)。bp180.8℃，158.2℃/53.33kPa，81.1℃/2.67kPa，54.0℃/0.67kPa。d_4^{10} 1.0375，d_4^{20} 1.0250，d_4^{25}1.0213。n_D^{10} 1.4225，n_D^{20} 1.4194。闪点 84℃(开杯)。微溶于水

(35g 水可溶解 1g)。遇 $FeCl_3$ 呈紫色特性反应。有中等刺激性和麻醉性，LD_{50} 4g/kg(家鼠，经口)。

用乙醇钠为催化剂，与干燥的乙酸乙酯缩合(Claisen 酯缩合)，所得粗制品经减压蒸馏制得[1~4]。



也可在磷酸三乙酯催化下，由醋酸在高温下脱水形成乙烯酮，经二聚得双乙烯酮，后者在浓硫酸催化下与无水乙醇反应制得[5~7]。



主要用作精细有机合成中的原料，亦可用作溶剂及香料工业中的赋香剂。医药工业中用于制取氨基比林。也用于涂料和染料的合成。

[1] 周科衍等主编．有机化学实验．第 2 版．北京：高等教育出版社，1984．292～295

[2] U S Pat. 2 843 623

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London: Baird and Tatlock Ltd, 1951. 462～464

[4] 章思规等主编．精细有机化工制备手册．北京：科学技术文献出版社，1994．795

[5] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1989．349

[6] U S Pat. 3 651 130

[7] U S Pat. 3 542 855

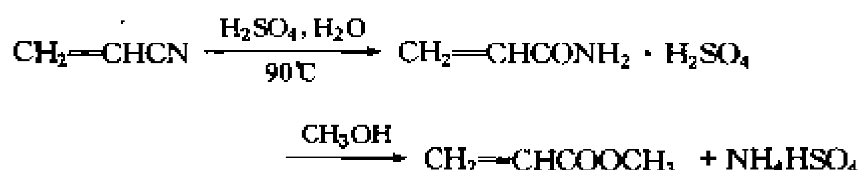
(46) 丙烯酸甲酯 methyl acrylate [96－33－3]

$CH_2=CHCOOCH_3$

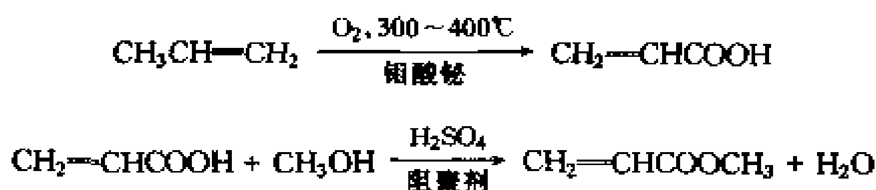
$C_4H_6O_2$，相对分子质量 86.09。系统名 2－丙烯酸甲酯。无色液体，有辛辣味。mp －76.5℃。bp80.5℃，70℃/81.06 kPa，40℃/26.66 kPa。d_4^{20} 0.9561，d_{20}^{20} 0.9574。n_D^{20} 1.401。水中溶解度(g/100mL 水)为 6(20℃)，5(40℃)；水在丙烯酸甲酯中的溶解度为 1.8mL/100 g(20℃)。共沸物 bp73℃(9.5%，H_2O)，

61 ℃(49.0%，乙醇)。可溶于乙醇和乙醚。贮存时易聚合，在光、热或过氧化物作用下聚合速度加快。有刺激性和催泪作用，经皮肤吸收可引起中毒，慢性中毒引起头痛或痉挛等症状。LD_{50}0.3g/kg(家兔，经口)。空气中最高允许浓度 10μg/g。

由丙烯腈为原料，在硫酸催化下水解生成丙烯酰胺，再与甲醇反应制得[1,2]。加对苯二酚阻聚剂可提高产率[3]。



也可在钼酸铋或磷钼酸铋催化下，由丙烯经高温气相氧化生成丙烯酸，然后与甲醇酯化制得[4,5]。



是生产丙烯酸酯类均聚和共聚物的单体。广泛用于涂料、粘合剂、印染助剂的制造。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．世界精细化工手册　续编．北京：煤炭工业出版社，1986.1012～1014

[2] U S Pat. 3 325 534

[3] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1989.319～320

[4] U S Pat. 3 882 167

[5] 魏文德主编．有机化工原料大全　第 2 卷．北京：化学工业出版社，1989．463～465

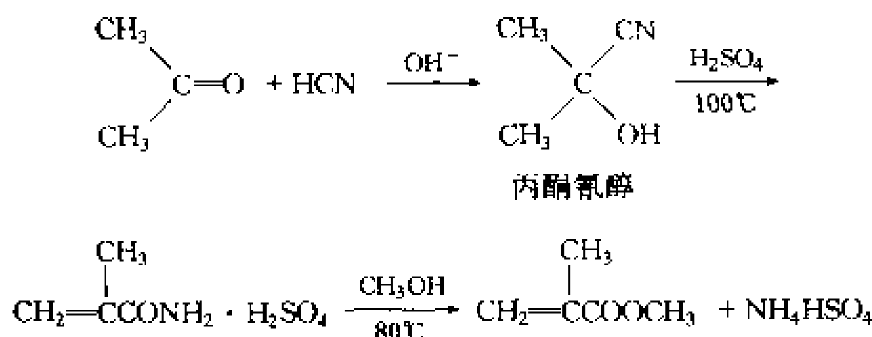
(47) α－甲基丙烯酸甲酯 α－methyl methacrylate [80－62－6]

$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$

$C_5H_8O_2$，相对分子质量 100.12。系统名 2－甲基丙烯酸甲酯，缩写 MMA。无色易挥发液体。mp －48.12 ℃。bp101℃。d_{25}^{25} 0.940。n_D^{25} 1.412。闪点 10℃(开杯)，29.4℃(闭杯)。水中溶解度 1.5%(30℃，质量分数)。可溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯、芳烃类。在光、热催化下易聚合，能与其它丙烯酸类单体共聚。

由丙酮氰醇在硫酸催化下制得甲基丙烯酰胺，再与水和甲醇进行水解酯

化制得[1~3]。



是制造有机玻璃的单体，也用于制造其它树脂、涂料、纺织印染用的粘合剂等。

[1] 精细化学品辞典编辑委员会编．精细化学品辞典 禹茂章等译校．北京：化学工业出版社，1989.77～78

[2] 俞志明主编．中国化工商品大全 上册．北京：中国物资出版社，1988.189

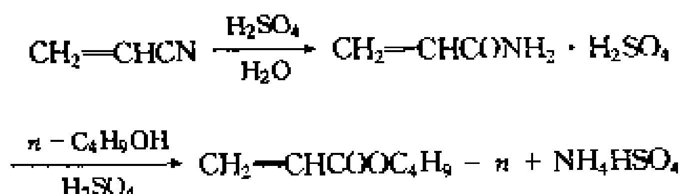
[3] 安东新午等编．石油化学工业手册 中册．北京：燃料化学工业部出版社，1970,552～553

(48) 丙烯酸正丁酯 *n* - butyl acrylate [141 - 32 - 2]

CH_2=$CHCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$

$C_7H_{12}O_2$，相对分子质量 128.17。系统名 2 - 丙烯酸丁酯。无色液体。工业品有不愉快的臭味。mp - 46℃。bp 145.7～148℃，84～86℃/13.47kPa，59℃/3.33kPa，39℃/1.33kPa。d_4^{20} 0.8986，d_4^{15} 0.9110，d_4^0 0.9202。n_D^{20} 1.4190，n_D^{12} 1.4254。闪点 49℃（开杯）。微溶于水，溶解度为 0.14g/100mL 水（20℃），0.12g/100mL 水（40℃），水在丙烯酸正丁酯中的溶解度为 0.8mL/100g（20℃）。在光或热催化下易聚合。具有中等毒性，LD_{50} 3.73g/kg（家兔，经口），操作现场需空气流通。

丙烯腈在硫酸作用下水解生成丙烯酰胺硫酸盐，后者与丁醇在硫酸催化下酯化制得[1,2]。



是生产均聚物和共聚物的单体，主要用于涂料、油漆、粘合剂等的制造，以及用在纤维改性、塑料改性和皮革加工等方面。

[1] Weissermel K 等著．工业有机化学：重要原料和中间体．白凤娥等译．北京：化

学工业出版社，1982.187～200

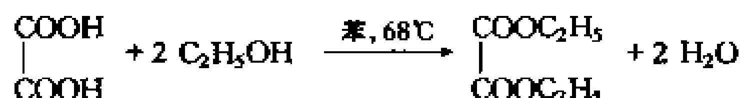
[2] 禹茂章主编．世界精细化工手册　续编．北京：化学工业部科学技术情报研究所编辑出版，1986．1012～1015

(49) 草酸二乙酯 diethyl oxalate [95－92－1]

$COOC_2H_5$
|
$COOC_2H_5$

$C_6H_{10}O_4$，相对分子质量 146.14。亦称草酸乙酯。无色不稳定的油状液体，有香味。可燃。mp －40.6℃。bp185.7℃，130.8℃/13.33kPa，96.8℃/2.67kPa。d_4^{20} 1.0785，d_{20}^{20} 1.09。闪点 76℃（开杯）。微溶于水（慢慢分解），可与乙醇、乙醚等混溶。剧毒，对皮肤和粘膜有刺激作用。

将草酸、乙醇、苯混合，加热共沸脱水，再经减压蒸馏制得[1-3]。



在医药工业中，是制造苯巴比妥、长效磺胺、乳酸氯喹等药物的原料，并用作染料中间体和纤维素、香料的溶剂。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　上册．北京：石油化学工业出版社，1977.275～276

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京：化学工业出版社，1989.604

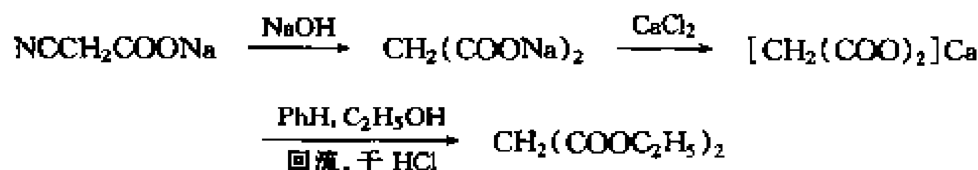
[3] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.347

(50) 丙二酸二乙酯 diethyl malonate [105－53－3]

$CH_2(COOC_2H_5)_2$

$C_7H_{12}O_4$，相对分子质量 160.17。亦称丙二酸乙酯。无色略带芳香味的液体。可燃。mp －50°C。bp 198～199℃，95℃/2.67kPa。d_{25}^{25} 1.055。n_D^{20} 1.4143。略溶于水，常温下，50mL 水约能溶解 1g 丙二酸二乙酯，可溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯中。低毒。

可由氰基乙酸钠在 NaOH 溶液中水解得丙二酸钠，后者经 $CaCl_2$ 置换，乙醇酯化制得[1-4]。



主要用于精细有机合成和制备一元或二元取代乙酸。医药工业中用于合成氯喹、保泰松和巴比妥等药物。

[1] 兰州大学化学系有机化学教研组等编．有机化学实验．北京：人民教育出版

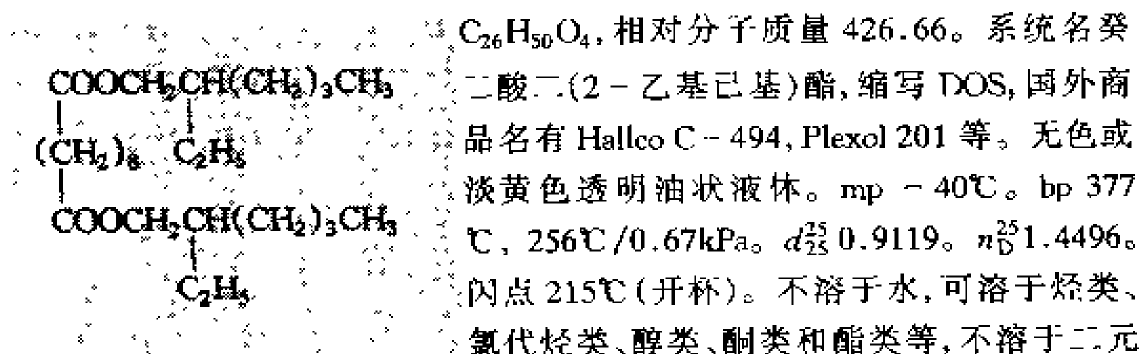
社,1978.298～300

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第2卷．北京:化学工业出版社，1989.609～610

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London:Baird and Tatlock Ltd, 1951.468～469

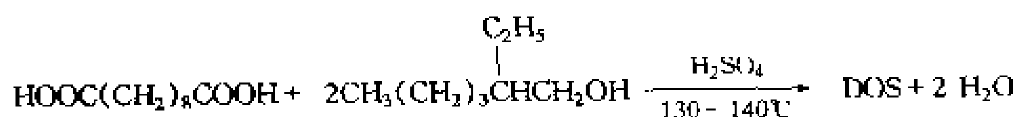
[4] Ross A A, et al. Ind Eng Chem, 1937, 29: 1341

(51) 癸二酸二异辛酯 diisooctyl sebacate [122－62－3]



$C_{26}H_{50}O_4$，相对分子质量426.66。系统名癸二酸二(2－乙基己基)酯，缩写DOS，国外商品名有Hallco C－494，Plexol 201等。无色或淡黄色透明油状液体。mp －40℃。bp 377℃，256℃/0.67kPa。d_{25}^{25} 0.9119。n_D^{25}1.4496。闪点215℃(开杯)。不溶于水，可溶于烃类、氯代烃类、醇类、酮类和酯类等，不溶于二元醇类。无毒。

在硫酸催化下，由癸二酸和过量的2－乙基己醇酯化制得[1－4]。



$$HOOC(CH_2)_8COOH + 2CH_3(CH_2)_3\underset{}{\overset{C_2H_5}{CH}}CH_2OH \xrightarrow[130-140℃]{H_2SO_4} DOS + 2\,H_2O$$

主要用作聚氯乙烯、硝酸纤维素、乙基纤维素以及合成橡胶的耐寒增塑剂。也可用作真空泵油。

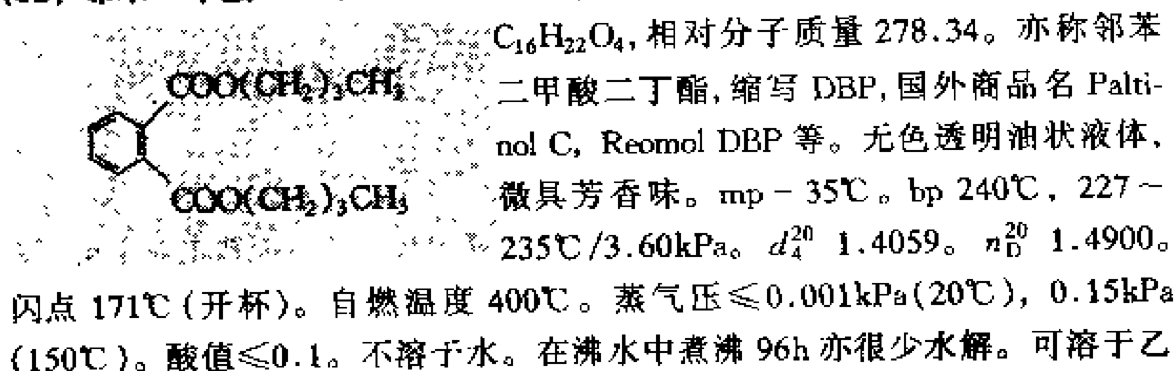
[1] U S Pat. 2 628 249

[2] Brit Pat. 747 260

[3] 吕世光．塑料助剂手册．北京:轻工业出版社，1986．110

[4] 禹茂章主编．世界精细化工手册．第2版．北京:化学工业部科学技术情报研究所编辑出版，1985.613

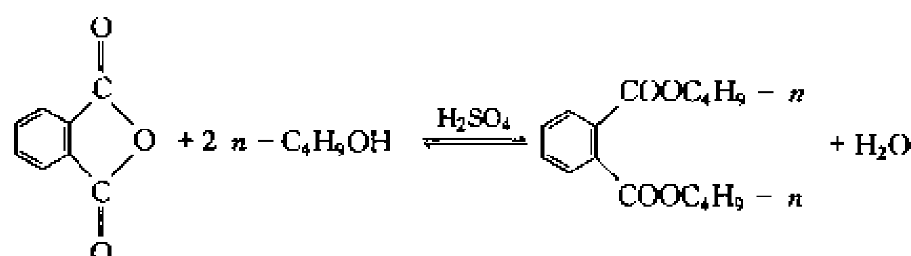
(52) 邻苯二甲酸二正丁酯 di－n－butyl phthalate [84－74－2]



$C_{16}H_{22}O_4$，相对分子质量278.34。亦称邻苯二甲酸二丁酯，缩写DBP，国外商品名Paltinol C，Reomol DBP等。无色透明油状液体，微具芳香味。mp－35℃。bp 240℃，227～235℃/3.60kPa。d_4^{20} 1.4059。n_D^{20} 1.4900。闪点171℃(开杯)。自燃温度400℃。蒸气压≤0.001kPa(20℃)，0.15kPa(150℃)。酸值≤0.1。不溶于水。在沸水中煮沸96h亦很少水解。可溶于乙

醇、乙醚、丙酮和苯。与硝化纤维素、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯等多种塑料有良好的相溶性。低毒，LD_{50}8g/kg(家兔，经口)。

用硫酸做催化剂，以邻苯二甲酸酐和过量正丁醇进行酯化制得[1~3]。



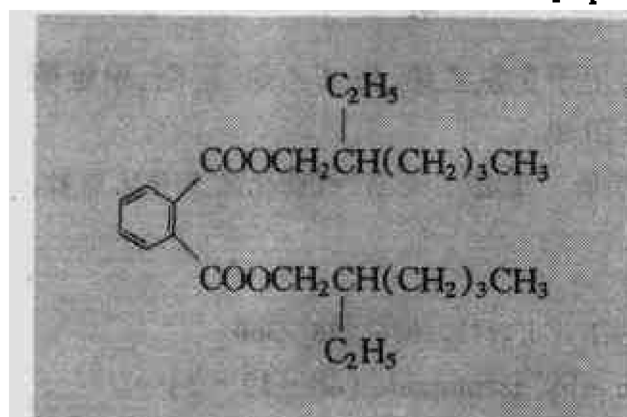
是目前应用最广泛的增塑剂之一，用作纤维素树脂、聚氯乙烯的主增塑剂，能使制品具备良好的柔软性。与颜料的相溶性较好，用于着色薄膜、人造革和塑料制品时，可以在着色分散过程中与蓖麻油一起混合加入。此外，亦可用作聚醋酸乙烯酯、醇酸树脂、乙基纤维素以及氯丁橡胶的增塑剂，主要缺点是油抽出性较大，故耐久性较差。

[1] Farrar M W. Chem & Ind (London), 1962;2144

[2] U S Pat. 2 628 2[illegible]

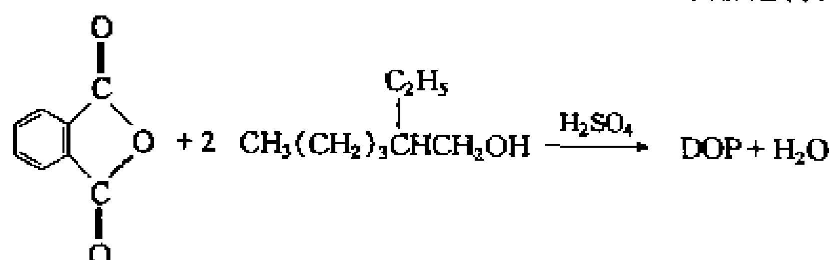
[3] 周科衍等主编..[illegible]化学实验．第2版．北京:高等教育出版社，1984.221~223

(53) 邻苯二甲酸二异[illegible] diisooctyl phthalate [117-81-7]



$C_{24}H_{38}O_4$，相对分子质量390.54。系统名邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯，缩写DOP，国外商品名Flexol DOP，Octoil等。无色透明液体。可燃。mp -53°C。bp 386°C，231°C/0.67kPa。d_4^{25} 0.980~0.986。n_D^{20} 1.4830~1.4859。闪点216~218℃(开杯)。自燃温度241℃。蒸气压0.001kPa(20℃)，0.16kPa(200℃)。酸值≤0.1。不溶于水，水在本品中的溶解度为0.2%(25℃)，微溶于乙二醇、甘油，可与矿物油混溶。低毒，LD_{50}30g/kg(家兔，经口)。

在硫酸催化下，由邻苯二甲酸酐和2-乙基-1-己醇酯化制得[1~3]。



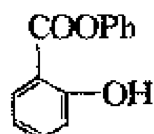
是广泛应用的增塑剂，除醋酸纤维素、聚醋酸乙烯酯外，能与多数合成树脂和橡胶相溶。易被油脂抽出，不宜用作脂肪性食品的包装材料。亦可用作真空泵油。

[1] 吕世光．塑料助剂手册．北京：轻工业出版社，1986．27

[2] U S Pat．2 508 991

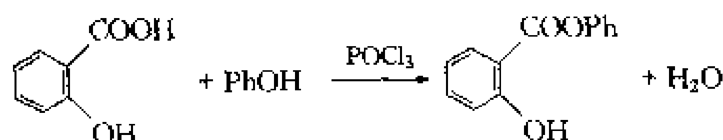
[3] Brit Pat．747 260

(54) 水杨酸苯酯 phenyl salicylate [118－55－8]



$C_{13}H_{10}O_3$，相对分子质量 214.12。系统名 2－羟基苯甲酸苯酯，俗名"萨罗"(Salol)。无色细小晶体或粉末，有愉快的香味。mp41～43℃。bp173℃/1.60kPa。d_4^{30} 1.2614。微溶于水，可溶于丙酮、乙醚、氯仿和油类，1g 水杨酸苯酯可溶于 6mL 乙醇、1.5mL 苯或 10mL 液体石蜡中，也可溶于大多数增塑剂中。可吸收紫外线。低毒，LD_{50} 1.50g/kg(家鼠，经口)。

在氧氯化磷催化下，由水杨酸和苯酚酯化制得[1-3]。



是最早使用的紫外线吸收剂之一，用于聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚氨酯等。亦可用作消毒剂、防腐剂及肠道杀菌剂。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 上卷．北京：石油化学工业出版社，1977.289～290

[2] C A．114，206 692 h

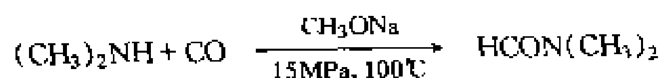
[3] 吕世光．塑料助剂手册．北京：轻工业出版社，1986.358～360

(55) *N*，*N*－二甲基甲酰胺 *N*，*N*－dimethyl formamide [68－12－2]

$HCON(CH_3)_2$

C_3H_7NO，相对分子质量 73.09。简称二甲基甲酰胺，缩写 DMF。mp－6.1℃。bp153℃，76℃/5.2kPa。d_4^{25} 0.9445。n_D^{20} 1.4301。闪点 67℃(开杯)。自燃温度 445℃。能与水和大多数有机溶剂混溶。0.5mol/L 水溶液 pH 6.7。在碱性溶液中易生成二甲胺。有毒，LD_{50} 6.8mL/kg(家鼠，经口)。在空气中最高允许浓度为 100μg/g。

用甲醇钠作催化剂，将二甲胺与一氧化碳直接合成制得[1,2]。



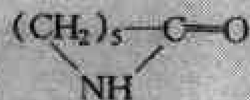
是实验室和工业上的重要有机溶剂，能溶解多种难溶的有机物和高聚物。

也是聚丙烯腈(腈纶)的纺丝溶剂。在石油化学工业中,用作气体吸收剂。

[1] 章思规等主编．精细有机化工制备手册．北京:科学技术文献出版社,1994.243

[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册:有机化工原料　上册．北京:化学工业出版社,1989．385～387

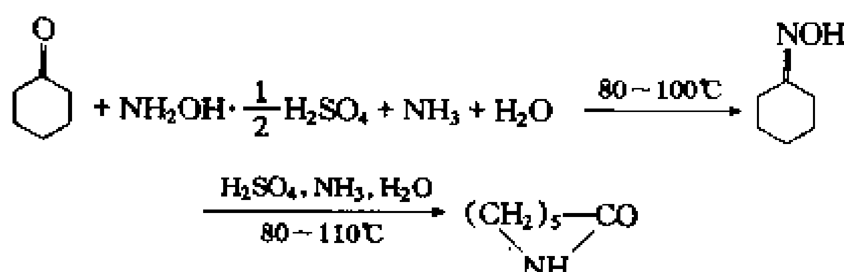
(56) ε－己内酰胺 caprolactam [105－60－2]



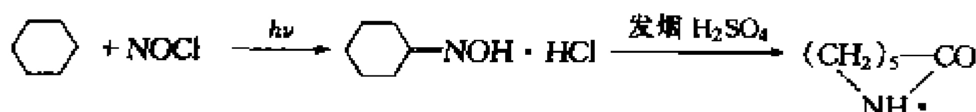
$C_6H_{11}NO$,相对分子质量 113.16。简称己内酰胺。无色片状晶体,易吸湿。有微弱的胺类刺激性气味。mp70℃。bp180℃/6.67kPa,100℃/0.4kPa。d_4^{75} 1.02(液态)。闪点 125℃(开杯)。蒸气压 0.4kPa(100℃),6.67kPa(180℃)。溶于水、乙醇、乙醚、DMF 和四氢糠醇等,也溶于烃类和氯代烃类。有毒,长期吸入其蒸气可引起头痛、神经衰弱和呼吸道疾病,对皮肤有腐蚀作用,LD_{50} 2.14g/kg(家兔,经口)。空气中最高允许浓度为 $10mg/m^3$。

工业生产主要有三种方法。

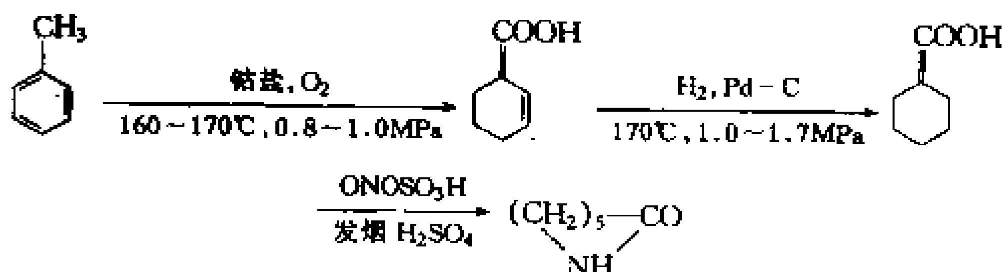
①环己酮肟法:环己酮与硫酸羟氨缩合生成环己酮肟,后者以发烟硫酸为催化剂经 Beckmann 重排制得己内酰胺[1,2]。



② 环己烷光亚硝化法(PNC 法):环己烷在汞灯照射下与亚硝酰氯发生光氧化反应,转化成环己酮肟盐酸盐,再经 Beckmann 重排制得己内酰胺[3,4]。



③甲苯法(SNIA 法):在钴盐催化下,甲苯氧化生成苯甲酸,后者用钯为催化剂,进行液相加氢生成六氢苯甲酸,然后在发烟硫酸催化下与亚硝酰硫酸反应生成己内酰胺[5]。



大部分用于生产聚己内酰胺(尼龙－6),后者用作工程塑料。少量用于合成L－赖氨酸。

[1] 兰州大学化学系有机化学教研组等编．有机化学实验．北京:人民教育出版社，1979.318～320

[2] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京:化学工业出版社，1990.327～332

[3] 章思规等主编．精细有机化工制备手册．北京:科学技术文献出版社，1994.679

[4] Weissermel K 等著．工业有机化学:重要原料和中间体．白凤娥等译．北京:化学工业出版社,1982.164

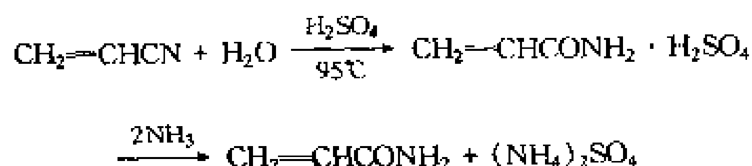
[5] 同[3]，678～679

(57) 丙烯酰胺 acrylamide [79－06－1]

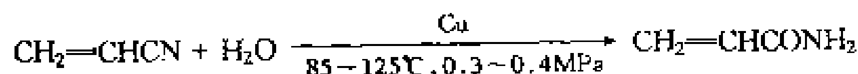


C_3H_5NO,相对分子质量71.08。从甲苯中析出的为无色鳞片状晶体。无味。mp 84.5℃。bp125℃/3.33 kPa，103℃/0.67kPa，87℃/0.27kPa。d_4^{30} 1.122。30℃在下列溶剂中的溶解度(g/100mL 溶剂)为:水 215.5,甲醇 155,乙醇 86.2,丙酮 63.1,乙酸乙酯 12.6,氯仿 2.66,苯 0.346,难溶于脂肪烃中。室温下稳定,熔融时易骤然聚合,在紫外线照射下也易聚合。单体溶液中通常加入对苯二酚或 N－苯基－2－萘胺等阻聚剂可使其稳定。有毒,吸入蒸气后可引起中枢神经麻痹,对眼睛、皮肤也有强烈的刺激作用,LD_{50}126mg/kg(家兔,经口)。空气中最高允许浓度 0.3mg/m^3。

可由丙烯腈在硫酸存在下水解生成丙烯酰胺硫酸盐,再经液氨中和制备[1,2]。



丙烯腈在铜催化下直接水合亦可制得丙烯酰胺[1,3]。



可用作有机合成的原料和聚合物(均聚或共聚物)的单体。聚丙烯酰胺高粘度水溶液可用于隧道、油井、矿井和水坝工程中的堵水、固砂、钻井泥浆处理等。与丙烯酸的共聚物可用作纸张增强剂。丙烯酰胺部分水解物可用作絮凝剂,用于废水处理。与丙烯酸酯类(甲酯、丁酯等)的共聚物广泛用作印染业中

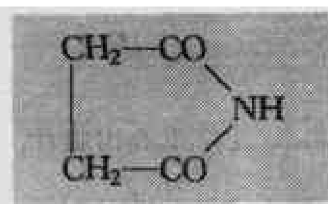
的粘合剂。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料　上册．北京：化学工业出版社，1989.392－393

[2] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.392

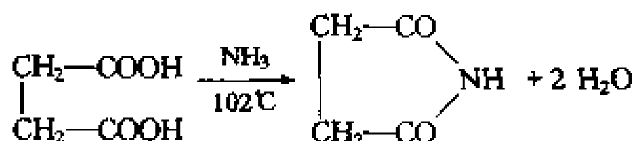
[3] U S Pat. 3 941 720

(58) 丁二酰亚胺 succinimide [123－56－8]



$C_4H_5NO_2$，相对分子质量 99.09。俗名琥珀酰亚胺。无色晶体，略带甜味。mp 125～127℃。bp 287～289℃（稍分解）。d_4^{16} 1.412。pK_a 9.5。易溶于水、醇，不溶于氯仿和乙醚。与氢氧化钠溶液反应成盐。LD_{50} 14g/kg（家兔，经口）。

由丁二酸（琥珀酸）和氨反应制得[1～4]。



主要用于精细有机合成，制备 *N*－溴代丁二酰亚胺（NBS）。

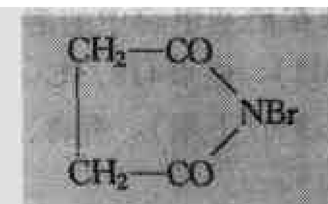
[1] C A. 28，6 108（1934）

[2] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.844～845

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 2nd ed. London：Baird and Tatlock Ltd，1951. 790

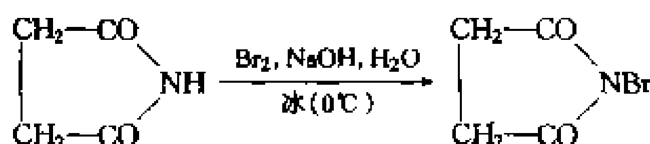
[4] 章思规等主编．精细有机化工制备手册．北京：科学技术文献出版社，1994.256

(59) *N*－溴代丁二酰亚胺 *N*－bromosuccinimide [128－08－5]



$C_4H_4BrNO_2$，相对分子质量 178.00。亦称 *N*－溴代琥珀酰亚胺，缩写 NBS。斜方晶体，略带溴的气味，对眼睛、皮肤和粘膜有刺激性。mp 173.5℃（轻微分解）。d_4^{20} 2.098。在丙酮、冰醋酸、水、叔丁醇、四氯化碳和己烷中的溶解度（g/100g 溶剂，25℃）分别为：14.40，3.10，1.47，0.73，0.02，0.006。

通常用溴与丁二酰亚胺的氢氧化钠冰水溶液作用制得[1]，产率 72%～81%。



一种改进方法是将溴于0℃一次加到丁二酰亚胺的氢氧化钠溶液中，然后搅拌10min。粗产品与水混合后过滤，重复三次可得纯度为98%的产品[2]。此改进方法省时且不降低产率(75%～80%)。

主要用于[3～5]烯丙位和苄基位的溴化；氧化仲醇和醛肟等(在水存在下，NBS是一种具有高度选择性的氧化剂)；用作溴化剂。例如：



[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.310

[2] 王葆仁著．有机合成反应　下册．北京：科学出版社，1985.563

[3] Fieser L F. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967. 78～80

[4] Mundy B P. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988. 276～277

[5] Grundmann C. Synthesis, 1970, 7:344

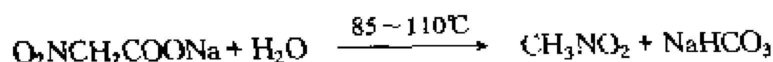
(六) 含氮化合物

(1) 硝基甲烷 nitromethane [75-52-5]

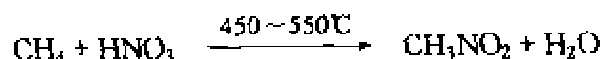
CH_3NO_2　相对分子质量61.04。无色油状液体。mp -29.5℃。bp101～101.5℃。能与水形成共沸混合物(含硝基甲烷77.1%)，共沸点83.59℃。d_4^{20} 1.138，d_4^{25} 1.1322 (1.1297)，d_4^{30} 1.124。n_D^{20} 1.38188，n_D^{30} 1.37738。能溶于乙醇、乙醚和二甲亚砜等。在水中的溶解度(g/100g水)为：10.5(20℃)，11.1(25℃)，19.3(70℃)。水在硝基甲烷中的溶解度(g/100g硝基甲烷)为：1.8(20℃)，2.1(25℃)，7.6(70℃)。燃点418.3℃。闪点43.3℃(闭杯)，35℃(开杯)。在空气中的爆炸极限7.3%(下限)。有毒，空气中允许浓度为100μg/g。

由氯乙酸钠与亚硝酸钠反应制得，产率34%～37%[1]。





工业上采用甲烷气相硝化法进行生产[2]：

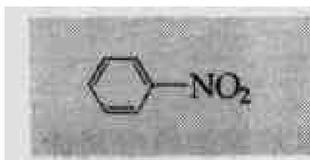


用于制造硝基异丁基甘油、盐酸羟胺与氨甲基环己醇盐酸盐等。是硝化棉、醋酸纤维素等的溶剂。也是火箭推进剂的液体燃料。与环己酮反应的产物经还原后得到氨甲基环己醇盐酸盐，是医药中间体。

[1] Gilman H 等．有机合成 第1集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1957.323～325

[2] Kirk－Othmer．Encyclopedia of Chemical Technology Vol 15．3rd ed．New York：John Wiley & Sons Inc，1981．971～972

(2) 硝基苯 nitrobenzene [98－95－3]



$C_6H_5NO_2$，相对分子质量 123.11。无色或淡黄色液体，有苦杏仁味。mp 5.85°C。bp 210.9°C，108.2°C/4.0kPa，53.1℃/0.13kPa。d_4^{25} 1.199，d_4^{20} 1.205，d_4^{10} 1.213。n_D^{20} 1.5529。能以任何比例与乙醇、乙醚、苯混溶。在水中溶解度为 0.19g/100g 水(20℃)。能随水蒸气挥发。燃点 482℃。闪点 88℃(闭杯)，77.2℃(开杯)。在空气中的爆炸极限 1.8%(下限)。有毒，空气中最大允许浓度 1μg/g。

由苯与混酸(浓硝酸和浓硫酸的混合物)反应制得[1,2]：

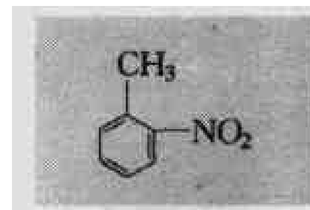


主要用于生产苯胺。还用于制造间二硝基苯、间硝基苯磺酸等染料中间体，制造毛皮棕 EG、碱性品红等染料，制造苯胺黑、油溶黑等溶剂颜料，也用于制造喹啉和农药杀菌剂五氯硝基苯。由于能与无水三氯化铝形成络合物而使三氯化铝溶解，同时它不进行 Friedel－Crafts 反应，故可用作 Friedel－Crafts 反应的溶剂。此外，还可作为分子型阻聚剂，兼具缓聚剂作用。

[1] Vogel A I．A Textbook of Practical Organic Chemistry．4th ed．London：Longman Group Limited，1978．624～625

[2] Kirk－Othmer．Encyclopedia of Chemical Technology Vol 15．3rd ed．New York：John Wiley & Sons Inc，1981．916～925

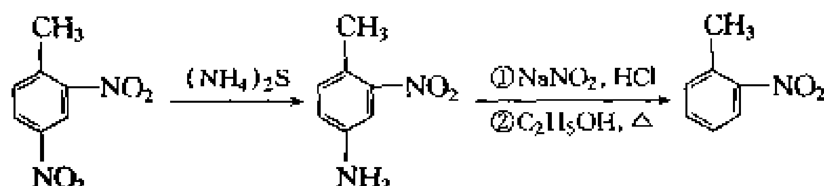
(3) 邻硝基甲苯 *o*－nitrotoluene [88－72－2]



$C_7H_7NO_2$，相对分子质量 137.14。系统名 2－硝基甲苯。淡黄色油状液体。固态时有两种晶形：α 型为针状晶体，mp－9.55℃；β 型为雪花状晶体，mp－3.85℃。在低温或有硝酸存在时，β 型较为稳定。bp 221.7℃，120℃/4.13 kPa，50℃/0.13kPa。d_4^4 1.1742，d_{15}^{15} 1.1643，d_{15}^{19} 1.1622，d_{28}^{28} 1.1572。n_D^{20} 1.5474，n_D^{35} 1.5440。能与乙醇、乙醚、苯、石油醚混溶，微溶于水。闪点 106.1℃(闭杯)，95℃(开杯)。有毒，毒性类似于硝基苯，但比后者小，空气中

最高允许浓度为 5μg/g。

制法见对硝基甲苯词条[1]。由于从甲苯直接硝化所得到的邻和对硝基甲苯的混合物中，分离高纯度的邻硝基甲苯是困难的，因此在实验室中采用间接方法来制备。即由 2,4－二硝基甲苯与硫化铵反应，再经过重氮化，并在乙醇中加热至沸腾制得[2]。



主要用于制备邻甲苯胺、邻硝基苯甲酸、2,4－二硝基甲苯等染料中间体，以及酰胺咪嗪、丙咪嗪等药物。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　上卷．新 1 版．北京：化学工业出版社，1980．156～157

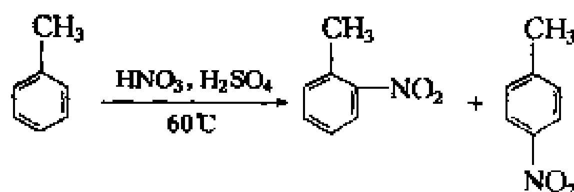
[2] Urbanski T 著．火炸药的化学与工艺学　第 1 卷．孙荣康译．北京：国防工业出版社，1976．216～217

(4) 对硝基甲苯 *p*－nitrotoluene [99－99－0]



$C_7H_7NO_2$，相对分子质量 137.14。系统名 4－硝基甲苯。无色正交晶系(菱形)晶体。mp 53～54℃。bp 238.3℃，104.5℃/1.20kPa，53.7℃/0.13kPa。d_4^{20} 1.286，d_4^{75} 1.1038。n_D^{21} 1.5554，$n_D^{62.5}$ 1.5346。溶于甲醇、乙醇、乙醚、苯、氯仿、丙酮、乙酸乙酯、吡啶、四氯化碳和二硫化碳等，几乎不溶于水。闪点 106℃(闭杯)。毒性与硝基苯类似，但比后者小，空气中最大允许浓度为 5μg/g。

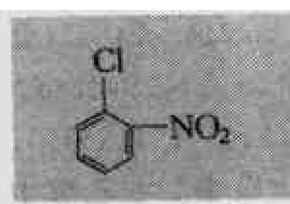
用硝酸或混酸与甲苯进行硝化反应，随反应条件的不同，可得到不同比例的邻、间、对硝基甲苯的混合物，经精馏、结晶分离，分别制得邻硝基甲苯与对硝基甲苯[1]。



主要用于制造对甲苯胺、对硝基苯甲酸、2,4－二硝基甲苯、4－硝基甲苯－2－磺酸、4,4′－二氨基二苯乙烯－2,2′－二磺酸(DSD 酸)、4－甲基－3－氯苯胺、4－三氟甲基苯胺、对硝基苄基溴等染料、农药与医药中间体。

[1]韩广甸等编译．有机制备化学手册　上卷．北京：化学工业出版社，1980.156－157

(5) 邻硝基氯苯 *o*－nitrochlorobenzene [88－73－3]



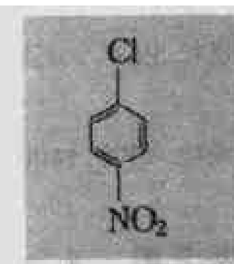
$C_6H_4ClNO_2$，相对分子质量157.56。系统名2－硝基氯苯。淡黄色单斜针状晶体。mp 33℃。bp 245℃/100kPa，119℃/1.07kPa。d_4^{8} 1.305，d_4^{22} 1.368，d_4^{80} 1.305。溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰醋酸、苯、二硫化碳等，不溶于水。闪点127.2℃（闭杯）。有毒，中毒症状与硝基苯相似，空气中最大允许浓度为1 mg/m^3。

制法见对硝基氯苯词条[1]。

主要用于制造邻硝基苯酚、邻氨基苯酚、邻氨基苯甲醚、邻硝基苯胺、邻硝基苯甲醚、邻氯苯胺、2－氨基苯酚－4－磺酰胺等染料、农药、医药中间体。还用于制造黄色基GC、分散黄FL、分散黄RFL等染料和高分子材料防老剂MB。

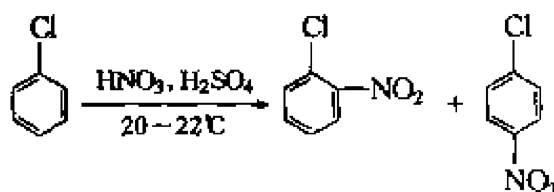
[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　上卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.164～165

(6) 对硝基氯苯 *p*－nitrochlorobenzene [100－00－5]



$C_6H_4ClNO_2$，相对分子质量157.56。系统名4－硝基氯苯。淡黄色单斜棱柱晶体。mp 83.5℃。bp 242.5℃，238.5℃/100.39 kPa，113.0℃/1.07kPa。d_4^{20}1.520，d_4^{91} 1.298。不溶于水，微溶于冷乙醇，易溶于热乙醇、乙醚、苯与二硫化碳。闪点127.2℃（闭杯）。有毒，中毒症状与硝基苯相似，空气中最大允许浓度为1mg/m^3。

用混酸与氯苯反应，可得到邻硝基氯苯与对硝基氯苯的混合物，冷冻析出对硝基氯苯，对残余液体进行分馏，可得到邻硝基氯苯[1]：

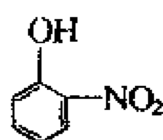


主要用于制造对硝基苯酚、对氨基苯酚、对硝基苯甲醚、对硝基苯胺、对氯苯胺、对氨基苯乙醚等染料、农药、医药的中间体。用于生产中性艳绿BL、蓝色基RT、蓝色盐VB、缩聚黄3R等染料。还可制造农药除草醚。

[1] Moore J A, et al. Experimental Methods in Organic Chemistry. 3rd ed. New

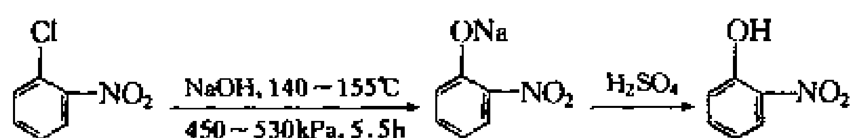
York: Saunders College Publishing, 1982. 202～203

(7) **邻硝基苯酚** *o*－nitrophenol [88－75－5]



$C_6H_5NO_3$，相对分子质量139.11。系统名2－硝基苯酚。黄色针状或棱柱状晶体。mp 44～45℃。bp 214～216℃(分解)，96.4～96.8℃/1.33kPa。d_4^{14} 1.485，d_4^{40} 1.2942，d_4^{80} 1.2482。n_D^{50} 1.5723。pK_a 7.22(0℃)，7.12(7.17)(25℃)，7.08(35℃)。可随水蒸气挥发。溶于乙醚、苯、丙酮、二硫化碳中。在乙醇中溶解度为46g/100g乙醇(室温)。在水中溶解度(g/100g水)为0.32(38℃)，1.08(100℃)。有毒，空气中最大允许浓度为$4mg/m^3$。

用邻硝基氯苯经碱性介质水解制得，产率90%左右[1～3]。



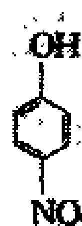
主要用于制造邻氨基苯酚、邻硝基苯甲醚、8－羟基喹啉、2－巯基苯并噻唑等。还可作为酸碱指示剂，变色范围pH为5.0(无色)～7.0(黄色)。

[1] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 13. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1971. 888～894

[2] 堀口博著．実験·有機合成論　下巻．東京:技報堂株式会社，昭和39年．458～459

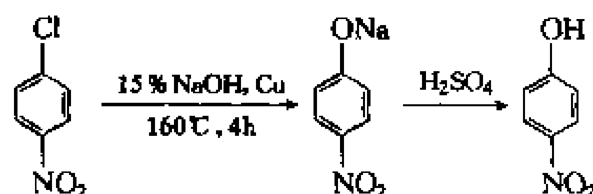
[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京:科学出版社，1992.1400

(8) **对硝基苯酚** *p*－nitrophenol [100－02－7]



$C_6H_5NO_3$，相对分子质量139.11。系统名4－硝基苯酚。无色至微黄色针状晶体。从甲苯中于≥63℃时得无色晶体，在室温为亚稳态，对光稳定；≤63℃时得黄色晶体，在室温稳定，光照下转为红色。工业品一般为两种晶体的混合物。mp 114℃。bp 279℃(分解)。d_4^{20} 1.479，d_4^{120} 1.270。pK_a 7.16(7.19)。溶于氯仿、乙醇、乙醚、苯、丙酮等。水中溶解度(g/100g水)为：0.804(15℃)，1.6(25℃)，29.1(90℃)。有毒，空气中允许浓度$4mg/m^3$。

由对硝基氯苯和氢氧化钠水溶液加热制备[1,2]：

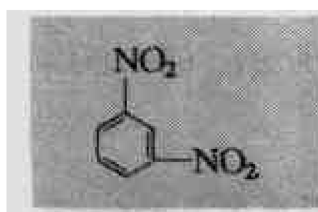


用于制造对氨基苯酚、对氨基苯乙醚、医药扑热息痛、农药杀虫剂对硫磷与甲基对硫磷、染料毛皮棕P、显影剂米吐尔等。也用作单色pH值指示剂，变色范围pH为5.6(无色)～7.4(黄色)。

[1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 13, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1971. 888～894

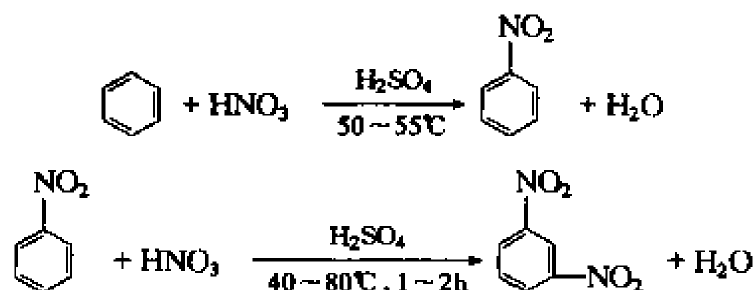
[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980.95

(9) 间二硝基苯 *m*-dinitrobenzene [99-65-0]

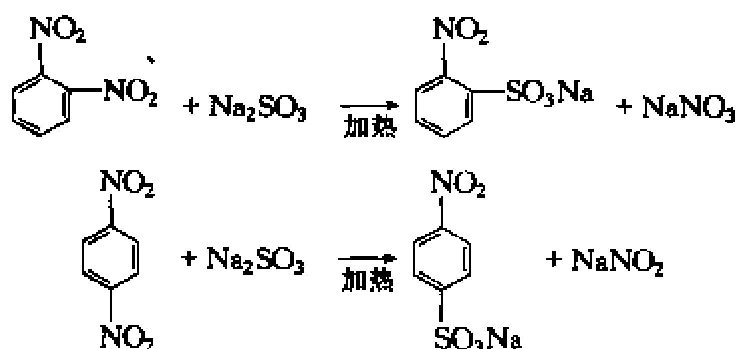


$C_6H_4N_2O_4$，相对分子质量168.11。系统名1,3-二硝基苯，缩写DNB。淡黄色晶体。mp 89～90℃。bp 300～303℃。d_4^{20} 1.5770，d_4^{90} 1.3644，d_4^{120} 1.3349，d_4^{140} 1.3149，d_4^{160} 1.2957。在有机溶剂和水中的溶解度(g/100g溶剂)分别为：甲醇6.75(20.2℃)，乙醇3.5(20.5℃)，丙醇2.4(20.0℃)，氯仿32.4(17.6℃)，苯39.45(18.2℃)，甲苯30.66(16.5℃)，乙酸乙酯36.27(18.2℃)，水0.05(20℃)与0.32(100℃)。二硝基苯(工业产品中主要含间二硝基苯)是最强的工业毒物之一，空气中浓度低至1mg/m³即可引起严重中毒。

用苯和混酸经二步硝化反应制得[1~3]：



反应产物中含有85%的间二硝基苯，13%邻位与2%对位异构体。可用亚硫酸钠水溶液进行精制[1]：



邻位与对位异构体生成相应的硝基磺酸盐，溶于水中而除去，间二硝基苯不发

生上述反应，经过滤得到纯品。

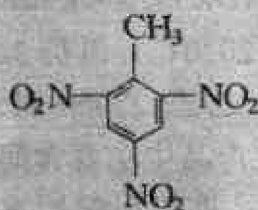
用于制造间硝基苯胺、间苯二胺等染料，以及对称三硝基苯，也是有机合成中间体。还可用以鉴别某些甾酮类化合物（雄甾酮、雌酮、娠烷二酮、皮质酮等），当有氢氧化钾存在时呈蓝色。在军事工业方面，可用它代替 TNT 装填炮弹、水雷等。

[1] Urbanski T 著．火炸药的化学与工艺学　第 1 卷．孙荣康译．北京：国防工业出版社，1976．181－192

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991．787～788

[3] 周科衍等主编．有机化学实验．第 2 版．北京：高等教育出版社，1984．232～237

(10) 梯恩梯 trinitrotoluene [118－96－7]

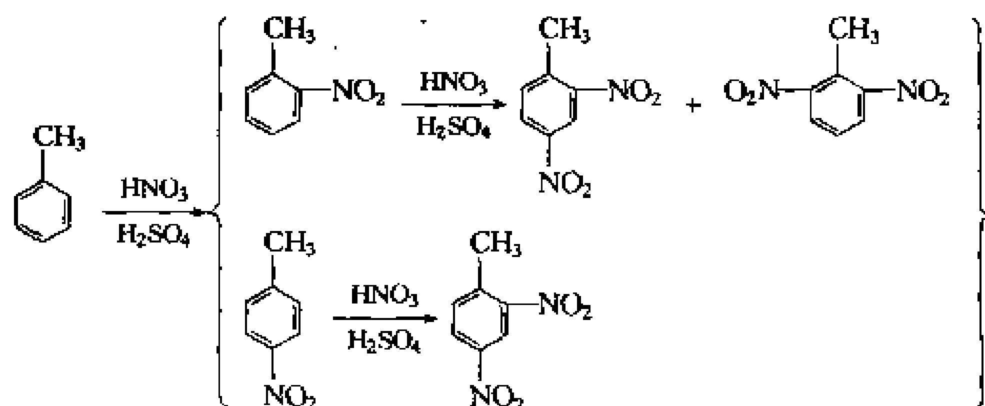


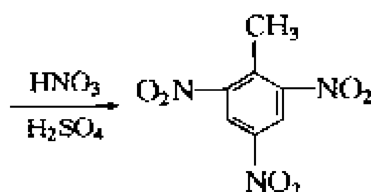
$C_7H_5N_3O_6$，相对分子质量 227.13。系统名 2，4，6－三硝基甲苯，缩写 TNT。淡黄色细小柱状或针状晶体。mp 80.65℃。bp 300℃ ± 10℃（外推法测定），210～212℃/1.33～1.60kPa。d_4^{20} 1.6540，d_4^{82} 1.4670。基本上不吸湿。可溶于浓硫酸或浓硝酸中。在有机溶剂与水中的溶解度（g/100g 溶剂）见下表：

温度/℃	丙酮	苯	甲苯	氯仿	乙醚	95%乙醇	四氯化碳	水
20	109	67	55	19	3.29	1.23	0.65	0.013
25	132	88	67	25	3.80	1.48	0.82	0.015
60	600	478	367	302	－	8.30	6.90	0.068

有毒，空气中最大允许浓度为 1.5mg/m³。

工业上常用三段硝化法制备：



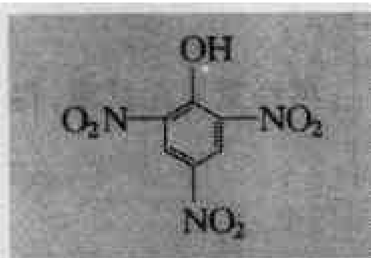


近代采用连续硝化法进行生产[1]。

梯恩梯是目前仍在大量使用的军用猛炸药之一，也在民用筑路、开山、采矿等爆破工程中使用。还可作为酸碱指示剂，变色范围 pH 为 11.5(无色)～13.2(橙色)。

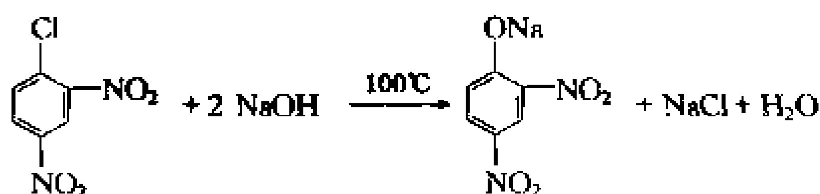
[1] Urbanski T 著．火炸药的化学与工艺学　第 1 卷．孙荣康译．北京：国防工业出版社，1976．224～259

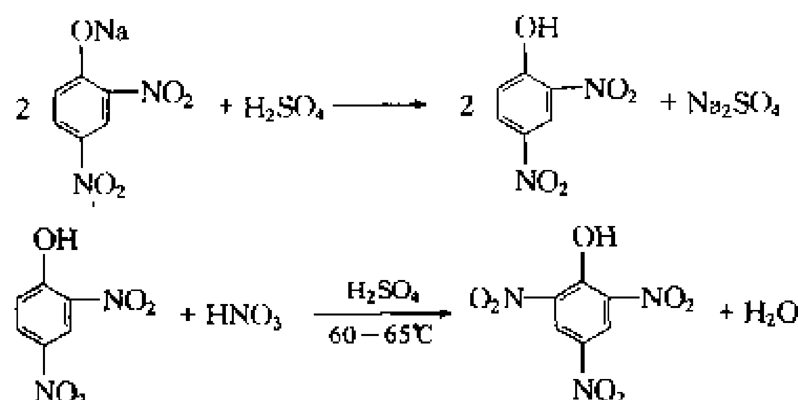
(11) 苦味酸 picric acid [88－89－1]



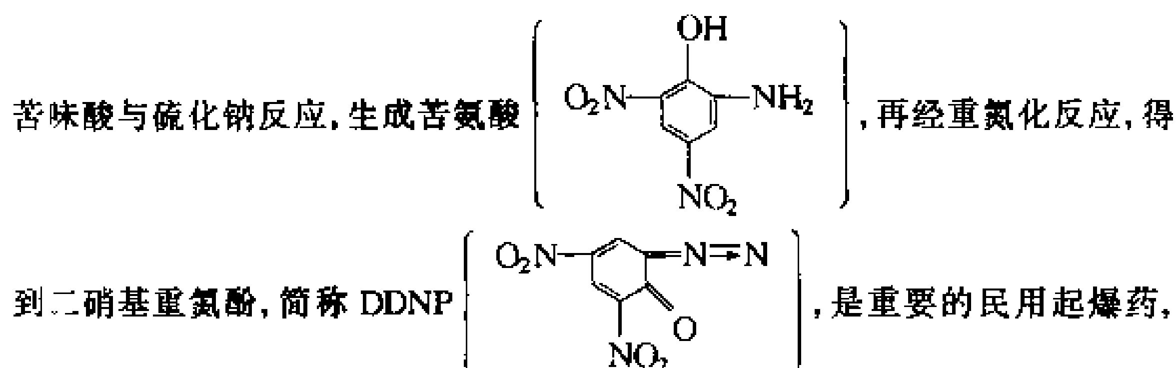
$C_6H_3N_3O_7$，相对分子质量 229.11。系统名 2,4,6－三硝基苯酚(2,4,6－trinitrophenol)。无色或黄色针状或片状晶体，有苦味。mp 122.5℃，凝固点 121.3℃。加热温度高于 300℃ 发生爆炸。d_4^{20} 1.8130，d_4^{124} 1.5890，d_4^{170} 1.5130。吸湿性很小，将苦味酸置于 32℃ 饱和湿度空气中 48h，仅吸收 0.37％的水。在不同温度时，苦味酸在水中的溶解度(g/100g 水)为：0.68(0℃)，0.81(10℃)，1.11(20℃)，1.40(30℃)，1.78(40℃)，2.19(50℃)，2.81(60℃)，3.47(70℃)，4.41(80℃)，5.72(90℃)，7.24(100℃)。在有机溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂)为：乙醇 7.452(25℃)，乙醚 1.08(13℃)，苯 5.9(15℃)，甲苯 12.0(20℃)，戊醇 1.755(20℃)。具有很强的酸性，pK_a 1.02，能与金属、金属氧化物或碳酸盐生成苦味酸盐(如铅、钡、钙、铁与镍盐等)晶体，这些苦味酸盐对于外界的撞击、摩擦与热的敏感度均比苦味酸高，容易发生爆炸事故，因此要防止苦味酸直接接触金属、金属氧化物或碳酸盐。燃点 300℃，闪点 150℃。有毒，其毒性比甲苯、二甲苯或萘的硝基衍生物要高，但比苯的硝基衍生物的毒性低得多，在浓度为 1～17mg/m³ 空气中停留 6h，会发生急性中毒。空气中允许浓度为 0.1mg/m³。

用 2,4－和 2,6－二硝基氯苯经氢氧化钠水解后得 2,4－和 2,6－二硝基酚钠，酸化后再用混酸硝化而得[1,2]：





19 世纪后半期，苦味酸是广泛用于染丝与羊毛的黄色染料，在发现其有爆炸特性后，才用作军用猛炸药。由于苦味酸的酸性及其对金属的腐蚀作用，生成对撞击和摩擦敏感的盐，使其重要性下降，以致在弹药中趋于完全不用。



苦味酸与硫化钠反应，生成苦氨酸，再经重氮化反应，得到二硝基重氮酚，简称 DDNP，是重要的民用起爆药，用于装填工业雷管。另外，也是制备酸性媒介橄榄 GG、酸性媒介棕 R 染料以及农药熏蒸剂氯化苦(CCl_3NO_2)的原料。也可作为酸碱指示剂，变色范围 pH 为 0.0(无色)~1.3(黄色)。是铁、铜与钢表面的蚀刻工艺材料，高分子化学反应的分子型阻聚剂等。

[1] Urbanski T 著. 火炸药的化学与工艺学 第Ⅰ卷. 孙荣康译. 北京：国防工业出版社，1976. 369~370 和 394~396

[2] Kirk - Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 13. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1971. 891

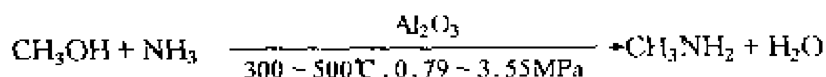
(12) 甲胺 methylamine [74 - 89 - 5]

CH_3NH_2

CH_5N，相对分子质量 31.06。亦称氨基甲烷(aminomethane)。无色气体，有刺激性。高浓度时，气味似氨；浓度低时，有鱼腥味。冷却或加压可成为无色液体。mp − 93.5℃。bp − 6.3℃，− 7.55℃/95.85 kPa，− 32.4℃/26.67 kPa，− 73.8℃/1.33 kPa。蒸气压 288kPa(20℃)。d_4^{-79} 0.7691，$d_4^{-10.8}$ 0.6990，d_4^{20} 0.6700。n_D^{20} 1.3510。呈弱碱性，$pK_b = 3.37$(25℃，水)。水中溶解度为 108g/100g 水(25℃)。12.5℃ 时 1 体积水可溶解 1 153.9 体积甲胺；25℃ 时可溶解 959 体积。在苯中溶解度为

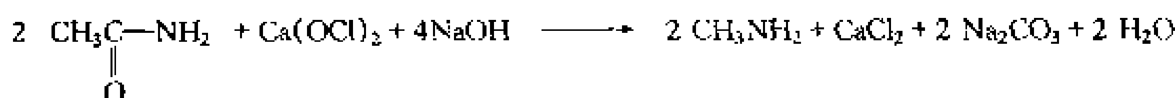
10.5 g/100g 苯。溶于乙醇、乙醚。燃点 430℃。闪点 0℃(闭杯)。在空气中的爆炸极限为 4.95%~20.75%。有毒,空气中允许浓度为 10μg/g。

工业上将甲醇和氨在高温和压力下,经活性氧化铝等催化制得[1]:



$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[300\sim500℃,\,0.79\sim3.55MPa]{Al_2O_3} CH_3NH_2 + H_2O$$

用乙酰胺与次氯酸钙反应,可制得 30%~33% 甲胺水溶液[2]。



$$2\ CH_3C(=O)—NH_2 + Ca(OCl)_2 + 4NaOH \longrightarrow 2\ CH_3NH_2 + CaCl_2 + 2\ Na_2CO_3 + 2\ H_2O$$

由甲醛与氯化铵反应,生成甲胺盐酸盐,产率 45%~51%[3]。



$$2\ HCHO + NH_4Cl \longrightarrow CH_3NH_2 \cdot HCl + HCOOH$$

工业品规格有≥40%甲胺水溶液(d_4^{15} 0.9040)商品出售。用于合成农药杀虫剂乐果、久效磷、西维因,药物咖啡因、麻黄碱,快速显影剂对甲氨基酚硫酸盐,表面活性剂等。还是一种混合炸药的原料。在有机合成中,是一种引入甲氨基的试剂。

[1] U S Pat. 2 456 599

[2] 段长强等. 现代化学试剂手册:第 1 分册 通用试剂. 北京:化学工业出版社,1988.655~656

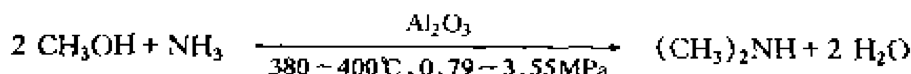
[3] 同[2],425~427

(13) 二甲胺 dimethylamine [124-40-3]

$(CH_3)_2NH$

C_2H_7N,相对分子质量 45.08。具有刺激性的气体。高浓度时或压缩液化态时有氨味,低浓度时有鱼腥味。mp −96℃(−92.2℃)。bp 7℃。d_4^0 0.6804, d_4^{20} 0.6540。n_D^{20} 1.3470。pK_b 3.22(25℃)。800℃以上分解。在水中的溶解度为 163g/100g 水(40℃)。溶于乙醇、乙醚。能与金属卤化物形成加成物。燃点 402.2℃。闪点 −6.67℃(闭杯)。在空气中的爆炸极限为 2.80%~14.40%。有毒,空气中允许浓度为 10mg/m³。

甲醇与氨在活性氧化铝催化剂作用下,加热、加压制得一、二、三甲胺混合物,再经精馏分别得到一甲胺、二甲胺与三甲胺[1~3]:



$$2\ CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[380\sim400℃,\,0.79\sim3.55MPa]{Al_2O_3} (CH_3)_2NH + 2\ H_2O$$

工业规格有≥40%二甲胺水溶液商品出售。用于制造医药异丙嗪(非那根)、氯丙嗪等。广泛应用于制造农药除草剂双苯酰草胺、氨基乙氟灵、敌草

隆、枯草隆、二甲唑草伏等，杀菌剂福美双、二甲嘧酚，杀虫剂杀虫双等。还可制造橡胶硫化促进剂PZ、促进剂ZDC与抗氧剂1222等。它是制造二甲基甲酰胺(DMF)、二甲氨基丙腈、六磷胺(六甲基磷酰三胺)等溶剂的原料。二甲胺硫酸盐可用作皮革脱毛剂。二甲胺经亚硝化反应后，再经还原可制得不对称二甲肼(1,1－二甲基肼)，是无色液体，它与硝酸的混合物用作自燃推进剂，也可与液氧共同使用。在美国，不对称二甲肼用于奈克1型、先锋号火箭中。

[1] Werner E A. J Chem Soc, 1917, 111:844

[2] Ger Pat. 468 895; C A.23,846

[3] U S Pat. 2 456 599; C A. 43,3 440 g

(14) 三甲胺 trimethylamine [75－50－3]

$(CH_3)_3N$

C_3H_9N，相对分子质量59.11。无色气体。高浓度时有氨味，低浓度时有鱼腥味。mp －117.2℃。bp 2.9℃，3.2～3.8℃/99.54kPa。蒸气压191kPa(20℃)。d_4^{-79} 0.7537，d_4^{5} 0.662，d_4^{0}0.6709，d_4^{20}0.6356。n_D^{20} 1.3449。溶于水，溶解度为89g/100g水(30℃)。呈弱碱性，pK_b 4.20(25℃)。溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿、二甲苯、乙苯等。燃点190℃。闪点－12.2℃(闭杯)。在空气中的爆炸极限为2.00%～11.60%。有毒，空气中允许浓度为10μg/g[1]。

制法见二甲胺词条[1,2]。亦可用三聚甲醛与氯化铵反应制取三甲胺水溶液或三甲胺盐酸盐[1,3]：



$$3(CH_2O)_3 + 2NH_4Cl \longrightarrow 2(CH_3)_3N\cdot HCl + 3CO_2 + 3H_2O$$



$$(CH_3)_3N\cdot HCl + NaOH \longrightarrow (CH_3)_3N + NaCl + H_2O$$

工业品规格有≥30%三甲胺水溶液商品出售。用于制造植物生长抑制剂矮壮素[$ClCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$]以及保肝药物胆碱[$HOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^-$]等。在离子交换树脂制造中作为季铵化的助剂。

[1] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 2. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978.272～283

[2] Gilman H 等编．有机合成　第1集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京:科学出版社,1957.425～427

[3] 同[2],427～428

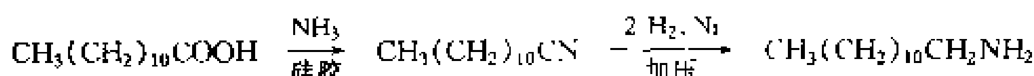
(15) 月桂胺 lauryl amine [124－22－1]

$CH_3(CH_2)_{10}CH_2NH_2$

$C_{12}H_{27}N$，相对分子质量185.33。系统名十二胺(dodecylamine)。无色晶体。mp 27～28℃。bp 247～249℃，134～135℃/2.00kPa。d_4^{20} 0.8015。n_D^{20} 1.4421。呈

弱碱性，pK_b 3.367。能与乙醇、乙醚、苯及氯仿等混溶，不溶于水。闪点>112℃。

在硅胶催化下，月桂酸与氨反应制得月桂腈，后者在压力下，经活性镍催化加氢可制得月桂胺[1,2]：



$$CH_3(CH_2)_{10}COOH \xrightarrow[\text{硅胶}]{NH_3} CH_3(CH_2)_{10}CN \xrightarrow[\text{加压}]{2H_2,\ Ni} CH_3(CH_2)_{10}CH_2NH_2$$

可制造铵盐型阳离子表面活性剂，以用作乳化剂、破乳剂、矿物浮选剂、防锈剂、纤维助剂和颜料分散剂。还可用于制造农药杀虫剂、杀菌剂、医药用消毒剂等。

[1] U S Pat. 2 287 219

[2] Wojcik B, et al. J Am Chem Soc, 1934, 56:2419

(16) 十八胺 octadecylamine [124－30－1]

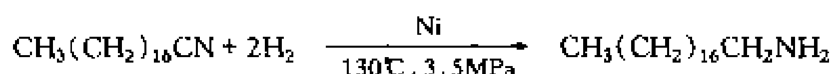
$CH_3(CH_2)_{16}CH_2NH_2$

$C_{18}H_{39}N$，相对分子质量 269.51。亦称硬脂胺(stearylamine)。无色蜡状晶体。mp 49～52℃(46℃)。bp 348℃，232℃/4.27kPa，199.5℃/1.33kPa，183～183.1℃/0.67kPa。d_4^{20} 0.8618。n_D^{20} 1.4522。溶于乙醇、乙醚与苯，微溶于丙酮，不溶于水。呈弱碱性。闪点 149℃。

硬脂酸与氨反应，生成硬脂腈，然后在 Raney 镍催化作用下进行加氢反应制得[1～5]：



$$CH_3(CH_2)_{16}COOH + NH_3 \xrightarrow[350℃]{} CH_3(CH_2)_{16}CN + 2H_2O$$



$$CH_3(CH_2)_{16}CN + 2H_2 \xrightarrow[130℃,\ 3.5MPa]{Ni} CH_3(CH_2)_{16}CH_2NH_2$$

用于制造铵盐型阳离子表面活性剂，可用作乳化剂、破乳剂、矿物浮选剂、防锈剂、纤维助剂、颜料分散剂、抗静电剂和消毒剂等。还用于制造多种合成树脂。

[1] 段长强等．现代化学试剂手册：第 1 分册 通用试剂．北京：化学工业出版社，1988.70

[2] Wojcik B, et al. J Am Chem Soc, 1934, 56: 2419

[3] U S Pat. 2 287 219

[4] C A. 34, 3674

[5] C A. 66, 7599

(17) 乙二胺 ethylenediamine [107－15－3]

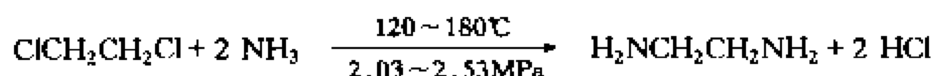
$H_2NCH_2CH_2NH_2$

$C_2H_8N_2$，相对分子质量 60.10。亦称二氨基乙烷(1,2－diaminoethane)。无色液体，有强烈氨味。mp 8.5℃。bp 116.5℃。d_4^{25} 0.8980，d_{20}^{20} 0.8995。n_D^{20} 1.4565，n_D^{26} 1.4540。能随水蒸气挥发。呈碱性，pK_{a1} 3.8，pK_{a2} 6.56。易从空气中吸收二氧化碳生成碳酸盐。易溶于水，溶于甲醇、乙醇与苯，微溶于庚烷、乙醚。乙二胺可与水或某些有机物形成二元共沸物：

二元组成物	水	乙二醇甲酯	正丁醇	异丁醇	甲苯
bp/℃	119	130	125	120	104
乙二胺质量分数/%	81.6	31～32	35.7	50	30.8

燃点 379.4℃。闪点 37.2℃(闭杯)，65.5℃(开杯)。在空气中的爆炸极限 5.8%～11.1%。空气中允许浓度 10μg/g。

有多种制造方法[1]。1,2－二氯乙烷与液氨进行热氨解反应是广泛使用的工业方法之一[2]：



$$ClCH_2CH_2Cl + 2\ NH_3 \xrightarrow[2.03\sim2.53MPa]{120\sim180℃} H_2NCH_2CH_2NH_2 + 2\ HCl$$

一乙醇胺在 Raney 镍(或镁、钴、铂、钯、钴酸铜)存在时进行催化氨化反应可制得乙二胺[3,4]。用甲醛、氰化氢、氨与氢在钴、镍等催化作用下，也可制得高产量的乙二胺[5]。

用于制造农药杀菌剂代森锌、代森锰、代森锰锌，活性翠蓝 K－GL 染料。也用于制造环氧树脂固化剂、塑料润滑剂、脱模剂、抗粘结剂、抗静电剂、氟橡胶的硫化促进剂及络合剂 EDTA。还可以制造多种树脂。它是混合炸药的原料之一。

[1] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 7. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979. 580～602

[2] Ger Pat. 2 427 440

[3] Brit Pat. 1 147 984

[4] U S Pat. 3 751 474

[5] Ger Pat. 1 154 124

(18) 乙二胺四乙酸 ethylene diamine tetraacetic acid [60－00－4]

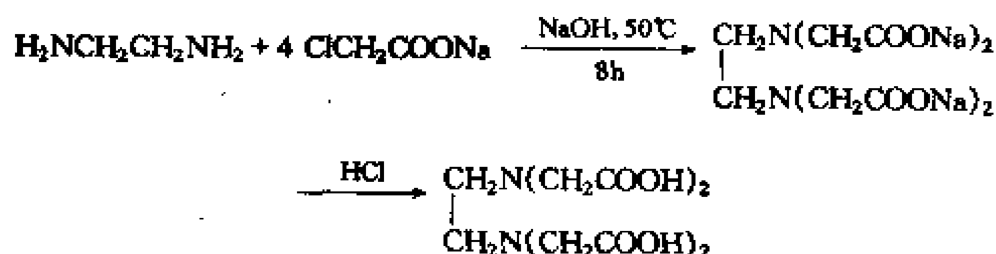
$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$

$C_{10}H_{16}N_2O_8$，相对分子质量 292.24。缩写 EDTA。无色、无味、无臭晶体粉末。mp 240℃(分解)。不溶于冷水、

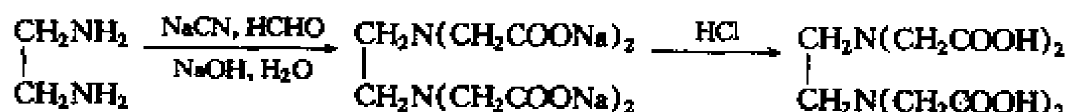
乙醇和普通有机溶剂，溶于氢氧化钠、碳酸钠与氨溶液，在无机酸中溶解度＞5%。能与碱金属、碱土金属、过渡金属及稀土元素形成稳定的水溶性络合物。用氢氧化钠中和，可以生成一、二、三、四碱金属盐。在不同温度时，EDTA 二钠盐在水中的溶解度如下：

温度/℃	98	80	60	40	21	0.5
EDTA 二钠盐·$2H_2O$ 溶解度/g·(100g 溶液)$^{-1}$	27.0	22.2	17.0	14.2	11.1	10.6
饱和溶液密度/g·mL^{-1}	1.09	1.08	1.07	1.06	1.05	1.05

将氯乙酸与碳酸钠制成氯乙酸钠，后者与乙二胺在烧碱作用下缩合生成乙二胺四乙酸四钠盐，再经酸化而得 EDTA，产率 95%[1,2]。



或由乙二胺、甲醛与氰化钠反应制备，产率 82%～91%[1,3]：



是重要的络合剂，用于络合金属离子和分离金属。在肥皂、洗涤剂和化妆品中用量较大。纺织印染业中用作印染助剂。照相行业中用作彩色感光材料冲洗加工的漂白定影液。它具有使血液产生抗凝聚作用，是一种血液抗凝剂。EDTA 二钠钙盐是重金属中毒患者的解毒药。

［1］章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.981～982

［2］段长强等．现代化学试剂手册：第 1 分册 通用试剂．北京：化学工业出版社，1988.521～523

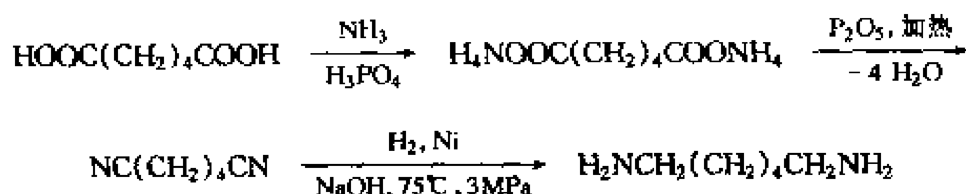
［3］U S Pat. 2 855 428

(19) 己二胺 hexamethylenediamine [124－09－4]



$C_6H_{16}N_2$，相对分子质量 116.206。亦称 1,6－二氨基己烷(1,6－diaminohexane)。白色片状晶体，升华得针状晶体。有氨味。mp42℃。bp 204～205℃，100℃/2.67kPa，46～47℃/0.13～0.26kPa。d_4^{60} 0.799，d_4^{20} 0.933 (70% 水溶液)。pK_b3.30，能吸收空气中二氧化碳与水气。溶于水、乙醇与苯等。闪点 71℃(开杯)。在空气中的爆炸极限为 0.7%～6.3%。

最初用糠醛为原料生产己二胺。现在一般采用己二酸法[1～3]，即由己二酸和过量的氨在催化剂存在下反应，生成己二酸铵，再经加热脱水而得己二腈，后者在氢氧化钠溶液中进行催化加氢而得。催化剂可用 Raney 镍、Fe－Ni、Cr－Ni 等。



$$HOOC(CH_2)_4COOH \xrightarrow[H_3PO_4]{NH_3} H_4NOOC(CH_2)_4COONH_4 \xrightarrow[-4\,H_2O]{P_2O_5,\text{加热}}$$

$$NC(CH_2)_4CN \xrightarrow[NaOH,75℃,3MPa]{H_2,Ni} H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$$

目前生产己二胺的方法还有多种：通过丙烯腈电解还原二聚后加氢的丙烯腈法，通过 1,3－丁二烯与 HCN 的加成产物再经加氢的戊烯腈法，己内酰胺氨化加氢的己内酰胺法。

主要用于制造尼龙－66、尼龙－610、尼龙－612 等。也可用作环氧树脂等的固化剂与抗氧剂 1098。

[1] Ger Pat. 241 897

[2] U S Pat. 3 629 316

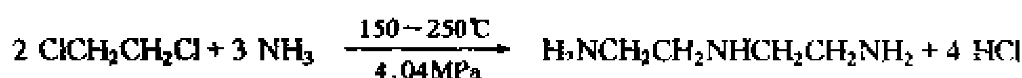
[3] U S Pat. 2 284 525

(20) 二乙烯三胺 diethylenetriamine [111－40－0]



$C_4H_{13}N_3$，相对分子质量 103.17。亦称二亚乙基三胺。无色粘稠性液体，有氨味。mp －39℃。bp 206.7℃(208℃)。d_{20}^{20} 0.9542。n_D^{20} 1.4859。pK_{b1} 3.89，pK_{b2} 4.60。能吸收空气中的二氧化碳与水气。溶于水、乙醇、丙酮、乙醚、苯与三氯乙烯。燃点 357.8℃。闪点 98.89℃(开杯)。在空气中的爆炸极限 1%～10%。有毒，空气中允许浓度 1μg/g。

将 1,2－二氯乙烷与氨水进行热压氨解而得：



$$2\,ClCH_2CH_2Cl + 3\,NH_3 \xrightarrow[4.04MPa]{150\sim250℃} H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2 + 4\,HCl$$

同时联产乙二胺、三乙烯二胺、三乙烯四胺等，可以截取不同温度的馏分进行

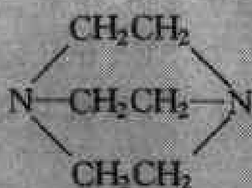
分离[1,2]。

用于制造造纸业用的纸张增强剂环氧聚酰胺树脂。用于压敏粘合剂的生产。与椰子油脂肪酸反应，可制得咪唑啉两性表面活性剂，用于循环冷却水处理用的缓蚀剂。在化工生产中可用作溶剂，脱除酸性气体用的气体净化剂。与双氰胺反应可制得固色剂。

[1] Faragher R G, et al. J Chem Soc, 1920, 117:1351

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991.691～692

(21) 三乙烯二胺 triethylenediamine [280－57－9]



$C_6H_{12}N_2$，相对分子质量 112.17。亦称三亚乙基二胺。白色或淡黄色晶体。有氨味。mp 158℃。bp 174℃。易吸湿。在水及有机溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂，室温)为：水 45，丙酮 13，丁酮 26.1，苯 51，乙醇 77。微溶于庚烷。呈碱性，pK_{a1} 3.0，pK_{a2} 8.7。闪点高于 50 ℃。

制法见二乙烯三胺词条[1～3]。此外在生产六水哌嗪时，可从其母液中分馏而得本品。

主要用于制取聚氨酯类泡沫塑料的催化剂和石油添加剂。还可用作环氧树脂的固化剂，循环冷却水系统的缓蚀剂等。

[1] Faragher R G, et al. J Chem Soc, 1920, 117:1351

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991.691～692

[3] Mann F G, et al. J Chem Soc, 1957: 1881

(22) 三乙烯四胺 triethylenetetramine [112－24－3]



$C_6H_{18}N_4$，相对分子质量 146.23。亦称三亚乙基四胺。淡黄色粘稠状液体。mp 12℃。bp 272℃，174℃/4.1kPa，157℃/2.67kPa。d_4^{20} 0.9750，d_{20}^{20} 0.9818。n_D^{20} 1.4961。溶于水、乙醇，微溶于乙醚。pK_{b1} 3.84，pK_{b2} 4.47。燃点 377.8℃。闪点 135℃(闭杯)，143.3℃(开杯)。

制法见二乙烯三胺词条[1～3]。

用作环氧树脂的固化剂、润滑油添加剂、金属螯合剂等。用于制造表面活性剂、聚酰胺树脂、离子交换树脂等。还可用作吸收、脱除酸性气体的气体净化剂。在 EDTA 滴定法中是常用的一种掩蔽剂。

[1] Faragher R G, et al. J Chem Soc, 1920, 117:1351

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京:科学出版社,1991.691 ~692

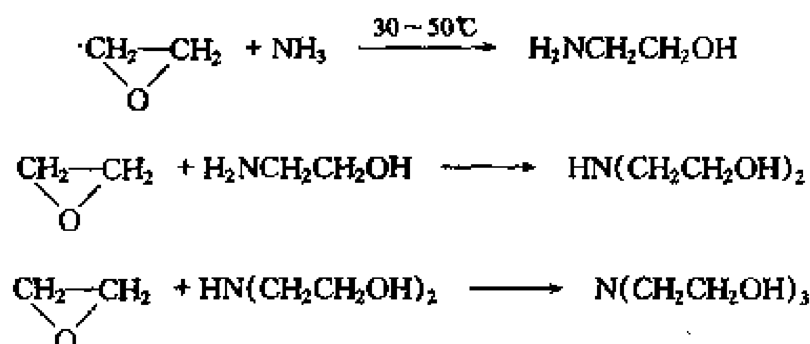
[3] Peacock D H. J Chem Soc, 1936:1518

(23) 一乙醇胺 monoethanolamine [141－43－5]



C_2H_7NO,相对分子质量 61.08。简称乙醇胺,系统名 2－氨基乙醇(2－aminoethanol)。无色透明粘稠液体,稍有氨味。有吸湿性、刺激性与腐蚀性。mp 10.3℃。bp 171℃,69℃/0.13kPa。d_4^{20}1.0180,d_4^{25}1.012。n_D^{20}1.4539。蒸气压47.99Pa(20℃)。pK_b 4.53,能吸收二氧化碳和水气。与水混溶,溶于氯仿、甲醇、乙醇与丙酮等,微溶于乙醚、苯、石油醚等。闪点 85℃(闭杯),93.3℃(开杯)。燃点93.3℃。在空气中的爆炸极限为 2.1%(上限)。有毒,空气中允许浓度 3μg/g。

将环氧乙烷与氨反应,可制得一、二与三乙醇胺的混合物,再经过减压蒸馏,可分别得到一、二与三乙醇胺。



当环氧乙烷与氨的摩尔比为 1:10 时,一乙醇胺含量为 61%－75%[1~4]。

主要用于制造洗涤剂、切削油、防冻液。它是医药、染料、橡胶中间体的重要原料。也用于制备六水合哌嗪、β－氨基乙基硫代硫酸盐、巯基噻唑啉。作为抗静电剂、防蛀剂、清净剂应用于纺织工业中。也可用于除去炼油厂产生的裂解气中的酸性气体。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京:科学出版社,1992.947 ~948

[2] 段长强等．现代化学试剂手册:第 1 分册 通用试剂．北京:化学工业出版社,1988.658~659

[3] U S Pat. 1 904 013

[4] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 上卷．新 1 版．北京:化学工业出版社,1980.311~314

(24) 三乙醇胺 triethanolamine [102－71－6]



$C_6H_{15}NO_3$，相对分子质量 149.19。无色油状物。久置空气中变黑。易吸湿。mp 21.6℃。bp 335.4℃，277～279℃/20kPa，206～207℃/2kPa。d_4^{20} 1.1242。n_D^{20} 1.4852。粘度 601mPa·s(25℃)。能与水、甲醇、丙酮混溶，在有机溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂，25℃)为：苯 4.2，乙醚 1.6，四氯化碳 0.4，正庚烷＜0.1。pK_b 4.5，能吸收二氧化碳等酸性气体和水气。闪点 190.6℃(开杯)，179.4℃(闭杯)。空气中允许浓度 3μg/g。

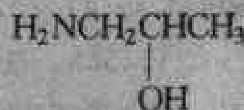
制法见一乙醇胺词条，当环氧乙烷与氨的摩尔比为 1∶1 时，三乙醇胺含量可达 65%～69%[1,2]。

主要用于制造表面活性剂、液体洗涤剂、化妆品等。是切削液、防冻液的组分之一。在丁腈橡胶聚合中作为活化剂、天然胶与合成胶的硫化活化剂。也可作为油类、蜡类、农药等的乳化剂、稳定剂，纺织物的软化剂，润滑油的抗腐蚀添加剂。在焦炉气等工业气体的净化中，可脱除酸性气体。是 EDTA 滴定法中常用的一种掩蔽剂。

[1] Jones L W, et al. J Am Chem Soc, 1925, 47: 2966

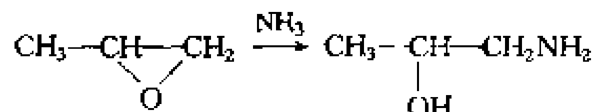
[2] Brit Pat. 1 092 449

(25) 异丙醇胺 isopropanolamine [78－96－6]



C_3H_9NO，相对分子质量 75.11。系统名 1－氨基－2－丙醇(1－amino－2－propanol)。无色有刺激性液体。mp 1.7℃。bp 159.4℃，59.5℃/1.33kPa。d_4^{20} 0.9611。n_D^{20} 1.4483。溶于乙醇、乙醚、丙酮和水。在庚烷中的溶解度为 0.4g/100g 庚烷(25℃)。呈碱性。闪点 73℃。有毒，其毒性类似乙醇胺，空气中允许浓度 3μg/g。

用环氧丙烷与氨反应，生成异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺混合物。经蒸馏，截取不同温度的馏分，可得到所需的产品[1~3]。



主要用于制造表面活性剂、洗涤剂、乳化剂、增塑剂以及纤维工业用的精炼剂、染色助剂、润湿剂等。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991．130～131

[2] Schöllkopf U, et al. Angew Chem, Int Ed Engl, 1973, 12: 323

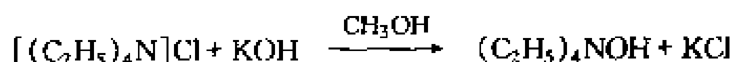
[3] 日本特許 .116 408(1975)

(26) 氢氧化四乙基铵 tetraethylammonium hydroxide [77-98-5]

$[(C_2H_5)_4N]OH$

$C_8H_{21}NO$,相对分子质量 147.26。强碱性,有腐蚀性。味苦。以水合物形式存在于溶液中。含四个结晶水的氢氧化四乙基铵为针状晶体,mp 49~50℃,易溶于水。含六个结晶水的氢氧化四乙基铵 mp 55℃。煮沸则分解。易吸收空气中的二氧化碳,遇光后渐变为红棕色。一般配制成 10%,25%或 60%水溶液使用。

用氯化四乙基铵与碱在甲醇溶液中反应制得[1,2]:



$$[(C_2H_5)_4N]Cl + KOH \xrightarrow{CH_3OH} (C_2H_5)_4NOH + KCl$$

也可用碘化四乙基铵的水溶液与氧化银反应制得[2]。

在有机合成反应中,可用作有机强碱性催化剂,在核苷的乙酰化反应中也有应用。在极谱分析中用于测定锂、钠、钾、镁等金属元素。

[1] Crichton D C, et al. J Chem Soc, 1907, 91:1794

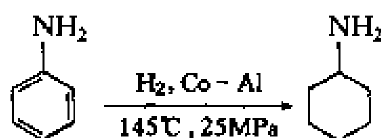
[2] 李中林等. 有机试剂合成与应用. 长沙:湖南科学技术出版社,1986.120~121

(27) 环己胺 cyclohexylamine [108-91-8]

C_6H_{11}—NH_2

$C_6H_{13}N$,相对分子质量 99.18。无色液体,有氨味。mp −17.7℃。bp 134.5℃, 118.9℃/66.66 kPa, 102.5℃/39.99kPa, 72℃/13.33kPa, 56℃/6.67kPa, 36.4℃/2.67 kPa, 30.5℃/2kPa。d_4^{15} 0.87128, d_{25}^{25} 0.8647。n_D^{20} 1.4593, n_D^{25} 1.4565。能与水形成共沸混合物(环己胺占 44.2%),共沸点 96.4℃。pK_b 3.32, 0.01%环己胺水溶液 pH 为 10.64。能吸收空气中二氧化碳生成碳酸盐。溶于水,能与乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、氯仿、庚烷、苯等混溶。闪点<32.2℃(开杯)。空气中允许浓度 10μg/g。

苯胺在钴、铝催化剂存在下,加热、加压进行加氢反应而制得[1]。



其它如硝基苯在铑存在时催化加氢[2],氯代环己烷氨解,硝基环己烷加氢还原,苯酚催化加氢后再经氨化反应均可制得环己胺[3]。

用于制造橡胶的噻唑类硫化促进剂 CZ,农药除草剂威尔柏,染料分散荧光黄、分散荧光黄 H5GL、弱酸性蓝 BRN 等。用于配制石油产品的添加剂,水处理用的缓蚀剂。还用于制造环己基氨基磺酸钠,后者是一种比蔗糖甜味高

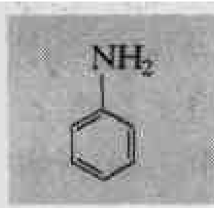
30倍的甜味剂，商品名甜蜜素，我国卫生部批准用于酱菜类，调味酱汁，配制酒、糕点、饼干、面包、冷冻饮品、饮料，其最大使用量为 0.65g/kg。

[1] Brit. 630 859

[2] C A. 88, 152 096 r

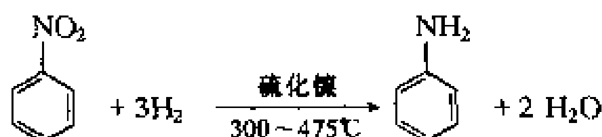
[3] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 2. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978. 313

(28) 苯胺 aniline [62－53－3]



C_6H_7N，相对分子质量 93.13。亦称阿尼林，阿尼林油（aniline oil），英文名亦称 benzenamine。无色油状液体，有特殊气味。久置变深色，最后成棕黑色。mp －6℃。bp 184.4℃，92℃/4.4kPa，71℃/1.2kPa，68.3℃/1.33kPa。d_4^{20} 1.02173，d_{15}^{15} 1.0268，d_{20}^{20}1.0220。n_D^{20} 1.5855(1.5863)。pK_b 9.38(20℃)。能随水蒸气挥发。能与乙醇、乙醚、苯等混溶。苯胺在水中的溶解度(g/100g 水)为：3.4(20℃)，3.5(25℃)，3.7(30℃)，6.4(90℃)；水在苯胺中的溶解度(g/100g 苯胺)为：5.0(25℃)，5.4(30℃)，9.9(90℃)。燃点 700℃。闪点 70℃（开杯），76℃（闭杯）。在空气中的爆炸极限为 1.3%～11%。有毒，空气中允许浓度 5 mg/m³。

工业上用硝基苯气相催化加氢方法制得，催化剂可用各种铜化合物，镍、钨、钼的硫化物，各种金属的氧化物等，苯胺选择性达到 99%以上[1,2]。



也可由氯苯和苯酚分别进行氨解制备[2,3]。

从苯胺生产的较重要产品达 300 余种。主要用于生产 MDI(二苯基亚甲基二异氰酸酯)——聚氨酯的原料、橡胶防老剂、噻唑类促进剂、硫脲类促进剂以及对苯二酚等。在 Colour Index 中列出苯胺及其衍生物可制造 163 种染料[4]。还可制造农药(扑虱灵与毒草胺等)、医药与炸药等。70 年代发现，在酸性介质中用过硫酸铵与苯胺反应，生成的聚苯胺具有导电性，是一类新型的导电高分子材料[5]。

[1] U S Pat. 2 891 094

[2] Weissermel K 等著．工业有机化学重要原料和中间体．白凤娥等译．北京：化学工业出版社，1982．244～246

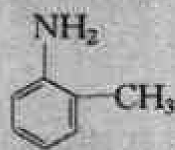
[3] Brit Pat. 1 344 574; 1 312 081

[4] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 2. 2nd ed. New York:

John Wiley & Sons Inc, 1963. 411～427

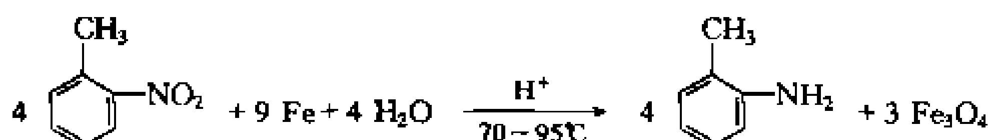
[5] Skothem T A. Handbook of Conducting Polymers Vol 1. New York and Basel: Marcel Dekker Inc, 1986. 108～109

(29) 邻甲苯胺 *o*－toluidine [95－53－4]

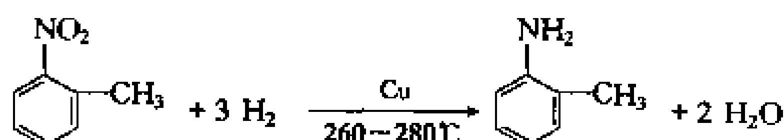


C_7H_9N，相对分子质量 107.15。系统名 2－甲基苯胺(2－methylaniline)。亮黄色液体，曝露于空气中变成红棕色。固体有两种晶形：α 型 mp －21℃，β 型(双晶)mp－15.5℃。bp 200.6℃，121℃/10.67kPa，92℃/1.47kPa。d_4^{20} 0.9984，d_{20}^{20} 1.0050。n_D^{20} 1.5688。水中溶解度为 1.7g/100g 水，溶于乙醇、乙醚等。pK_b 9.61。可随水蒸气挥发。燃点 481℃。闪点 75℃(开杯)，85℃(闭杯)。有毒，毒性与苯胺相似，空气中允许浓度 2μg/g。

在稀酸介质中，用邻硝基甲苯与铁粉、水一起加热制得[1,2]：



邻硝基甲苯和氢气在电感应加热器中预热，在铜催化剂存在时加氢亦可制得[3]：



其它有甲苯在铑－碳催化剂作用下与氨基钠发生氨基化反应制备[4]；苯胺在硝酸铁与二氧化锗催化作用下，与甲醇进行烷基化反应制备[5]。

主要用于制造染料，例如红色基 RL、大红色基 G、枣红色基 GBC、碱性品红、色酚 AS－D 等。用于制造农药杀菌剂三环唑，杀虫剂螟蛉畏、杀虫脒，除草剂乙草胺等。在有机合成中，用于合成杂环化合物吲哚及其衍生物等。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　中卷．新 1 版．北京：化学工业出版社，1980．66～68

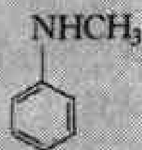
[2] 堀口博著．実験·有機合成論　上巻．東京：技報堂株式会社，昭和 38 年．224

[3] U S Pat. 4 185 036

[4] U S Pat. 4 501 922

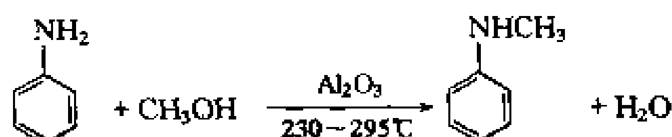
[5] U S Pat. 4 035 375

(30) N－甲基苯胺 *N*－methylaniline [100－61－8]



C_7H_9N，相对分子质量 107.15。无色液体，曝露于空气中变成棕色。mp －57℃。bp 196.1℃，156℃/33.33kPa，95℃/3.33kPa，86℃/2.0kPa，79.2℃/1.33kPa。d_4^4 0.9993，d_4^{18}0.9879，d_4^{20}0.9891。$n_D^{16.6}$ 1.5729，$n_D^{21.2}$ 1.5702。pK_b 9.60。微溶于水，溶于乙醇、乙醚与氯仿。闪点 79.44℃（闭杯）。有毒，毒性与苯胺相似，空气中允许浓度为 0.5μg/g。

由苯胺与甲醇在催化剂作用下制得[1]：



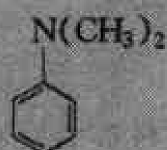
亦可用苯胺与硫酸二甲酯在碱性介质中反应而制得[2]。

主要用于制备阳离子桃红 FG、阳离子艳红 5GN、阳离子桃红 B、活性黄棕 K－GR 等染料，制造农药杀虫剂扑虱灵，制造有机合成中间体 *N*－甲基甲酰苯胺、*N*－甲基－*N*－苯基甲酰氯以及火药安定剂二甲基二苯脲。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.1269～1270

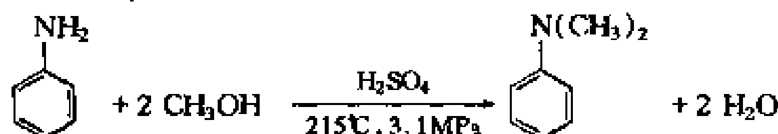
[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　上卷．新 1 版．北京：化学工业出版社，1980.307

(31) *N*，*N*－二甲基苯胺 *N*，*N*－dimethylaniline [121－69－7]

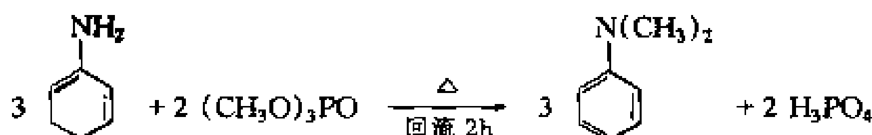


$C_8H_{11}N$，相对分子质量 121.18。黄色油状液体。mp 2.5℃。bp 193℃，177.4℃/66.7kPa，153.4℃/33.3kPa，126℃/13.3kPa，100℃/4.5kPa，77℃/1.73kPa。d_4^{20} 0.9557。n_D^{20} 1.5582。pK_b 9.62。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯与氯仿等。能随水蒸气挥发。与乙二醇能形成共沸混合物（乙二醇占 33.5%），共沸点 175.9℃。闪点 61℃（闭杯），76℃（开杯）。燃点 371.11℃。在空气中的爆炸极限 1.2%～7.0%。有毒，毒性与苯胺相似，空气中允许浓度 5μg/g。

由苯胺与甲醇在硫酸存在时，经加热、加压制得，产率 96%[1,2]。



由苯胺与磷酸三甲酯在常压下加热反应，亦可制得[3]：



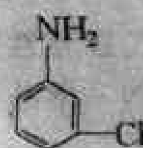
主要用于制造碱性嫩黄 O、碱性紫 5BN、碱性湖蓝 BB、碱性绿等碱性染料，阳离子红 2BL、阳离子紫 3BL、阳离子艳蓝 RL 等阳离子染料。用于制造香兰素和乙基香兰素香料。还用于合成米蚩酮、对二甲氨基苯甲醛、2,4－二硝基苯甲醛等医药、染料的中间体。

［1］堀口博著．実験·有機合成論　下巻．東京：技報堂株式会社，昭和 39 年，216～217

［2］章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991．758～759

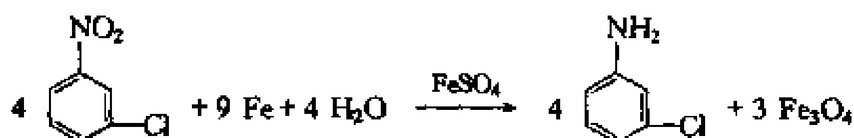
［3］Vogel A I．A Textbook of Practical Organic Chemistry．4th ed．London：Longman Group Limited，1978．671～672

（32）间氯苯胺 *m*－chloroaniline［108－42－9］



C_6H_6ClN，相对分子质量 127.57。无色液体，遇光或久贮颜色变深。mp －10.4℃。bp 230.5℃，118.5℃/2.81kPa，101.2℃/1.33kPa。d_4^{20} 1.2160，d_{15}^{15} 1.2225。n_D^{20} 1.5931。微溶于水，能与乙醇、乙醚、丙酮、苯、四氯化碳等混溶。闪点 123℃。有毒。

间硝基氯苯在硫酸亚铁存在下，用铁粉还原而成[1]。



也可用硫化钠[2]或氧化铜与三氧化锑还原制备[3]。

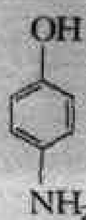
主要用于制造冰染染料橙色基 GC、橙色盐 GC 等，有机颜料永固橙 GC、坚固橙等。用于合成农药除草剂燕麦灵、氯苯胺灵，医药氯丙嗪、磷酸氯喹。还用于合成间氯苯胺盐酸盐、间氯二苯胺、*N*－乙酰基间氯苯胺、*N*－甲基间氯苯胺等有机合成中间体。

［1］Sidgwick N V，et al．J Chem Soc，1921，119：1013

［2］U S Pat．2 894 035

［3］U S Pat．2 791 613

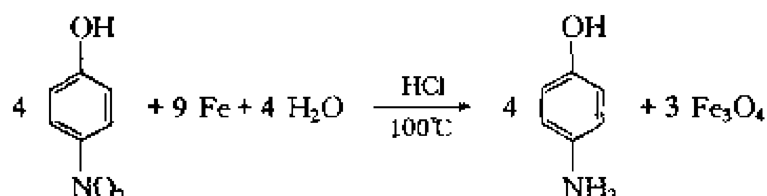
（33）对氨基苯酚 *p*－aminophenol［123－30－8］



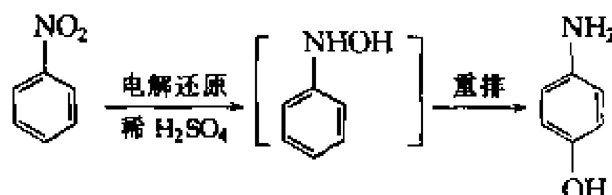
C_6H_7NO，相对分子质量 109.12。片状晶体。mp 186℃。bp 284℃（分解），167℃/106.6kPa，150℃/0.40kPa，130℃/0.04kPa。其固体或溶液在空气作用下，易被氧化成紫色。在水中溶解度（g/100 水）为：0.01（0℃），0.39（13℃），0.65（24℃），0.80（30℃），1.5（50℃），4.7（80℃），8.5（96℃）。在有机溶剂中的溶解

度(g/100g 溶剂)为:无水乙醇 4.5(0℃),丁酮 9.3(58.5℃)。不溶于氯仿与苯,微溶于乙醚。碱性比苯胺强,pK_b 8.52(1%乙醇溶液,25℃)。因其不稳定,常用其盐酸盐,后者为白色晶体粉末,mp306℃(分解)。其草酸盐 mp 183℃。对氨基苯酚具有苯酚与苯胺的双重毒性。

由对硝基苯酚经铁粉与盐酸水溶液还原制得:



也可用催化加氢的方法制 备[1~3]。在酸性介质中,电解还原硝基苯,经 N-羟基苯胺,进行 Bamberger 重排反应,生成对氨基苯酚[4,5]:



硝基苯在硫酸介质中,用 Pt-C 催化剂进行加氢反应,亦可制得对氨基苯酚[6]。

主要用于制造解热镇痛药物扑热息痛。制造硫化染料硫化新蓝 FBL、硫化蓝 CV、硫化艳绿 GB、硫化红棕 B3R、硫化还原黑 CLG、硫化深蓝 3R,毛皮染料毛皮棕 P 等。用于合成高分子材料稳定剂 4-羟基二苯胺、N,N'-二苯基-1,4-苯二胺、N-(4-羟基苯基)-2-萘胺等。还可制造照相显影剂 N-甲基对氨基苯酚等。

[1] 章思规主编. 精细有机化学品技术手册 上册. 北京:科学出版社, 1991.125~126

[2] U S Pat. 2 132 454

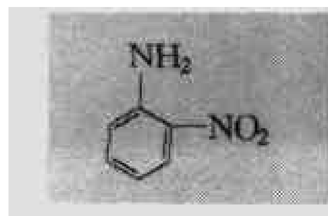
[3] U S Pat. 2 198 249

[4] U S Pat. 3 338 806

[5] Ger Pat. 2 026 039

[6] U S Pat. 3 383 416

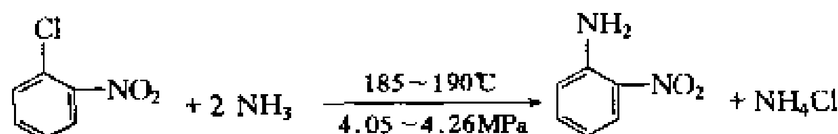
(34) 邻硝基苯胺 *o*-nitroaniline [88-74-4]



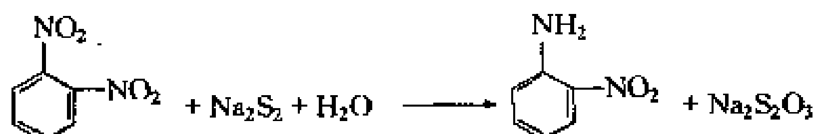
$C_6H_6N_2O_2$,相对分子质量 138.13。系统名 2-硝基苯胺。橙黄色片状或针状晶体。mp 72℃。bp 284℃(分解)。d_4^4 1.4300,d_4^{15}1.442。pK_b14.25(25℃)。微溶于冷水,溶于热水、乙醇、乙醚、氯仿、苯等。燃点 521.1℃。闪点 168.3

℃。有毒，空气中允许浓度为 1μg/g。

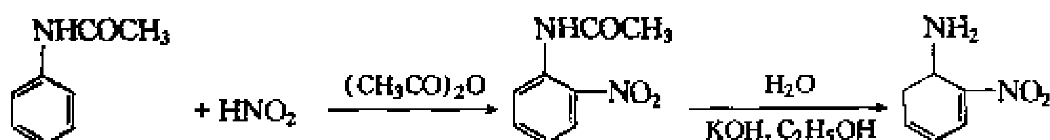
邻硝基氯苯与氨水在加热、加压下进行氨解制得[1]：



也可用邻二硝基苯与硫化钠水溶液反应制得[2]：



还可用乙酰苯胺与硝酸在醋酐介质中发生硝化反应后，再经水解制得[3]：



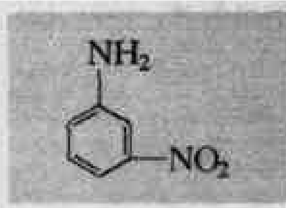
主要用于制造还原染料还原黄 6GD、还原艳橙 GR，制造毛皮染料毛皮黄棕 M、毛发用染料 *N*－羟乙基－2－硝基苯胺，制造农用杀菌剂多菌灵、硫菌灵（托布津）。还用于制造高分子材料用加工助剂光稳定剂 2－(3,5－二叔丁基－2－羟基苯基)苯并三唑与 2－(2－羟基－5－甲基苯基)苯并三唑等。

[1] Marshall R, et al. J Chem Soc(c), 1970:2144

[2] Gilman H 等编．有机合成 第 1 集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1957.312～313

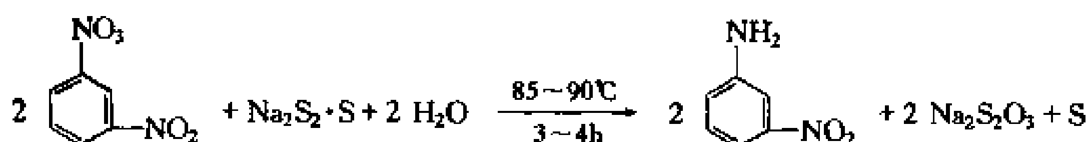
[3] 复旦大学有机化学教研组等编．有机化学实验．北京：人民教育出版社，1960.221～223

(35) 间硝基苯胺 *m*－nitroaniline [99－09－2]



$C_6H_6N_2O_2$，相对分子质量 138.13。系统名 3－硝基苯胺。黄色针状晶体。mp114℃。bp 305～307℃（分解），100℃/0.02kPa。d_4^{20} 1.430。在水及有机溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂，室温)为：水 0.114，乙醇 6.25，乙醚 6.25，稍溶于苯。pK_b 11.534(25℃)。有毒，血液中毒的毒性高于苯胺。空气中允许浓度为 1μg/g。

用多硫化钠将间二硝基苯部分还原而得：

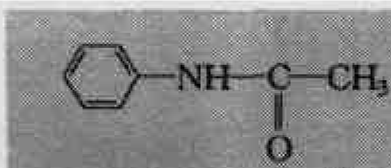


亦可用硫氢化钠代替多硫化钠进行部分还原反应制备[1]。

主要用于制造冰染染料(色酚 AS－BS), 分散染料(分散黄 5G、分散大红 BWFL、分散红玉 2GFL), 酸性媒介染料(酸性媒介黄), K 型活性染料(活性嫩黄 K－5G), 有机颜料(大分子黄 4GL)等。还可用作有机合成中间体。它具有随介质 pH 值的变化而变色的特性, 故可作为 pH 指示剂, 变色范围为 6.8(无色)至 8.6(黄色)。

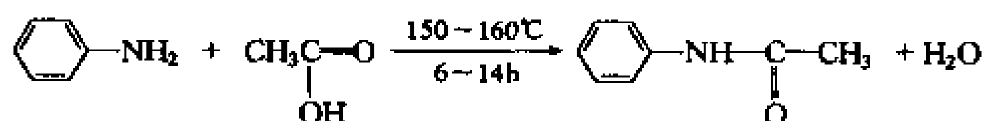
[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978. 662

(36) 乙酰苯胺 acetanilide [103－84－4]



C_8H_9NO, 相对分子质量 135.16。俗名退热冰。无色闪光鳞片状晶体或白色粉末。mp 115～116℃。bp 303.8℃。d_4^4 1.21, d_4^{15} 1.2190, d_4^{120} 1.0261。在 95℃ 有较大的挥发性。在溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂)为: 乙醇 36.9(20℃), 乙醚 7.7(25℃), 氯仿 16.6(25℃), 丙酮 31.35(30～31℃), 苯 2.46(30～31℃), 二甲苯 1.65(32.5℃), 乙酸正戊酯 10.46(30～31℃), 戊醇 14.00(25℃), 苯胺 19.38(30～31℃)。在水中溶解度(g/100g 水)为: 0.52(20℃), 5.2(83.2℃), 5.8(90℃), 6.5(100℃)。碱性很弱, pK_b 13.39(40℃)。遇酸或碱性水溶液易分解成苯胺与乙酸。燃点 546.1℃。闪点 173.9℃。

由苯胺与乙酸加热制得:



亦可用乙酐代替乙酸进行合成[1~3]。

主要用于制造对硝基乙酰苯胺、对氨基乙酰苯胺等染料中间体。并可制造分散染料(分散黄 G、分散黄 SE－2GL、分散蓝 5R), 直接染料(直接耐酸枣红、直接耐酸大红 4BS), 中性染料(中性艳蓝 GL), 冰染染料(黑色基 B)等。还可制备对乙酰氨基苯磺酰氯, 进而制造磺胺药物, 如磺胺异噁唑、磺胺二甲基异嘧啶、磺胺嘧啶等。也可作为过氧化氢溶液的稳定剂。

[1] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 1. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963. 148～153

[2] 周科衍等主编. 有机化学实验. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1984. 223～227

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman

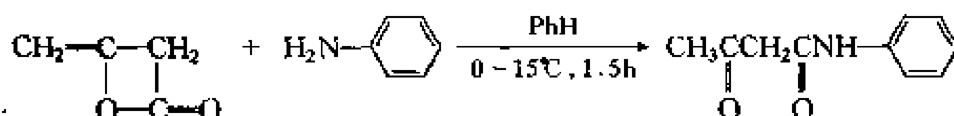
Group Limited, 1978, 684～685

(37) 乙酰乙酰苯胺 acetoacetanilide [102－01－2]

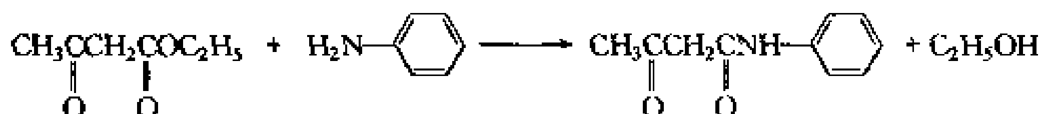


$C_{10}H_{11}NO_2$，相对分子质量 177.20。无色片状晶体或粉末。mp 86℃。微溶于水，溶于乙醇、热苯、热石油醚、氯仿、乙醚等。与三氯化铁溶液作用呈紫色。可还原银氨溶液。闪点 185℃。

用苯胺与二乙烯酮在苯溶液中反应制得[1]，产率 75%。



亦可用乙酰乙酸乙酯与苯胺反应制得[1,2]：



目前工业生产上主要采用前一种方法。

主要用于制造酸性络合颜料(酸性络合黄 GR)、一般有机颜料(颜料黄 G)、中性染料(中性深黄 GL)、皮革喷涂染料(皮革喷涂黄 GL)等，合成农药杀菌剂(拌种灵、禾穗胺、萎锈灵)，合成吡唑啉酮、嘧啶等有机中间体和药物。

[1] Horning E C 主编．有机合成　第 3 集．南京大学化学系有机化学教研室译．北京：科学出版社，1981.6～7

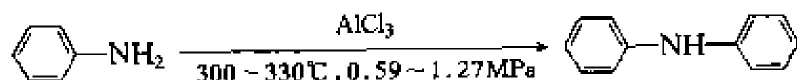
[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 2. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963.423

(38) 二苯胺 diphenylamine [122－39－4]



$C_{12}H_{11}N$，相对分子质量 169.23。亦称 *N*－苯基苯胺(*N*－phenylbenzenamine)。无色晶体。曝露于阳光下逐渐成暗色。mp 52～54℃。bp 302℃，179℃/2.93kPa。d_4^{20}1.159。不溶于水，溶于许多溶剂，溶解度(g/100g 溶剂，28℃)为：乙醚 324.8，二硫化碳 314.1，吡啶 306.9，乙酸乙酯 306.8，乙酸甲酯 298.6，苯 278.0，氯仿 206.3，间二甲苯 164.3，甲醇 123，四氯化碳 122.6，乙醇 95.84。碱性很弱，pK_b13.21(25℃)。燃点 620℃。闪点 152.7℃(开杯)。在空气中的爆炸极限 0.7%(下限)。有毒，其毒性较苯胺稍低，而其病理现象类似于苯胺，空气中允许浓度为 10μg/g。

苯胺在催化剂存在下，进行缩合反应而得，产率 93%，且无污染[1]。



亦可用氯苯与苯胺加热、加压制备[2]：



使用减压蒸馏、结晶等操作，可以提纯产品[3]。

是染料中间体，用于合成硫化染料（硫化还原蓝 BX、硫化新蓝 FBL、硫化新蓝 BBF），合成酸性染料（酸性金黄 G）。可作为环氧树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙烯醚等稳定剂，用量 0.1%－0.5%。用作甲基丙烯酸甲酯聚合抑制剂，聚氯丁二烯薄膜光降解抑制剂。二苯胺是军用单基发射药的安定剂，能使其性能在长期储存中保持合格。它是一种分析试剂。还是一种氧化还原试剂，在 0.1%稀盐酸溶液中，呈无色（还原形）⇌紫色（氧化形）。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991.809

[2] 堀口博著．実験・有機合成論　下巻．東京：技報堂株式会社，昭和 39 年．190～200

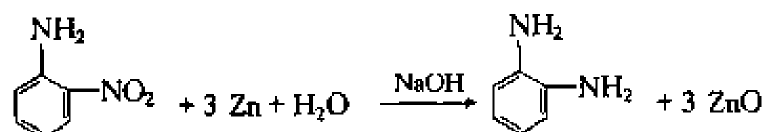
[3] 段长强等．现代化学试剂手册：第 1 分册 通用试剂．北京：化学工业出版社，1988.701

(39) 邻苯二胺 *o*－phenylenediamine [95－54－5]



$C_6H_8N_2$，相对分子质量 108.14。系统名 1，2－二氨基苯。无色单斜晶体或叶片状晶体。置于空气中渐渐变深色。mp104℃。bp256～258℃（分解）。微溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚与氯仿。pK_{b1} 9.35，pK_{b2} 12.14（水，25℃）。有毒。

用邻硝基苯胺与锌粉、水在碱性介质中发生还原反应制得[1]：



亦可用硫化钠溶液或催化加氢进行上述还原反应。邻硝基苯胺在催化剂 Pd 存在时与氨反应[2]，邻二氯苯在氯化亚铜（或氧化铜）存在时与氨反应[3]，苯胺在氧化钙（或氧化锶）、二氧化锆存在时与氨反应[4]均可制得邻苯二胺。

主要用于制造农药杀菌剂（多菌灵、苯菌灵、甲基托布津、噻菌灵），还原性染料（还原黄 6GD、还原艳橙 GR），阳离子染料（阳离子艳黄 10GFF），聚合物稳定剂（2－巯基苯并咪唑），杂环化合物（苯并咪唑与喹喔啉）等。它是染发剂配方组分之一，也是分析化学中常用的有机试剂之一。

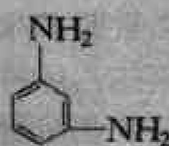
[1] Blatt A H 主编．有机合成 第2集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1964.341～342

[2] Ger Pat. 3 316 465

[3] Ger Pat. 3 405 046

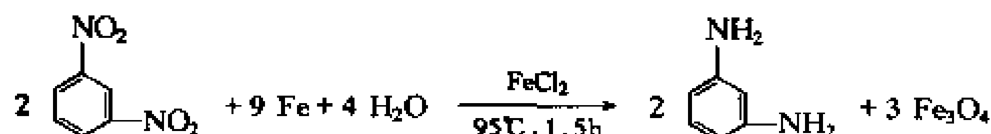
[4] Ger Pat. 2 114 170

(40) 间苯二胺 *m* - phenylenediamine [108 - 45 - 2]



$C_6H_8N_2$，相对分子质量 108.14。亦称 1，3 - 二氨基苯。无色针状晶体，在空气中易变为淡红色。mp 65℃。bp287℃，135 ～ 140℃/0.67kPa。$d_4^{57.7}$1.1070，d_{15}^{15}1.139，d_{10}^{10}1.142。$n_D^{57.7}$ 1.6339。pK_{b1} 9.12，pK_{b2} 12.11(水，20℃)。溶于热水、甲醇、乙醇、丙醇、苯、氯仿、二甲基甲酰胺、丁酮、1，4 - 二氧六环，微溶于乙醚、丁醇、四氯化碳、邻苯二甲酸二丁酯，难溶于苯、甲苯、二甲苯。燃点 175℃。有毒，毒性类似苯胺。

由间二硝基苯用铁粉还原制得：



以乙醇为溶剂，反应温度在 110～120℃时，以镍为催化剂，将硝基苯进行加压氢化，氢压为 3.5～4.5MPa，亦可得到间苯二胺[1]。用 Fe + $(NH_4)_2S$ 作为还原剂[2]，用 Sn 在酸性介质中还原[3]，均可制得。

主要用作染料中间体，制造直接染料(直接黄棕 D3G、直接黄棕 3G、直接黑 BN、直接黑 RN、直接黑 M)，碱性染料(碱性橙、碱性棕)，分散染料(分散大红 S - RL、分散红玉 2GFL)等。用作环氧树脂固化剂，包囊式间苯二胺更有效。还可配制染发剂。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992.1464～1465

[2] 堀口博著．実験·有機合成論 上巻．東京：技報堂株式会社，昭和 38 年．314～316

[3] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.660

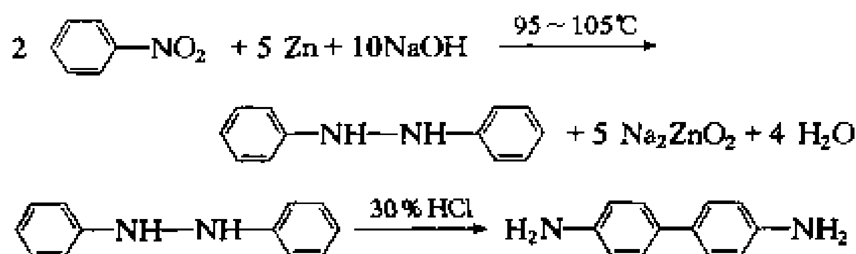
(41) 联苯胺 benzidine [92 - 87 - 5]



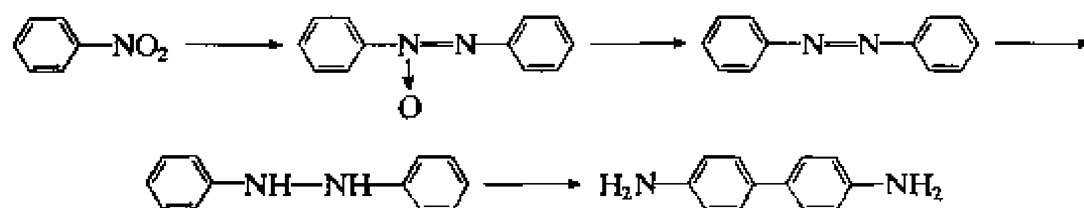
$C_{12}H_{12}N_2$，相对分子质量 184.22。系统名 4，4′ - 二氨基联苯(4，4′ - diaminodiphenyl)。无色晶体，mp128℃(稳定态)。

还有两种亚稳态结晶形式，mp 122℃与125℃。空气中易变色。bp400℃/98.66kPa。d_4^{20}1.250。在水中溶解度(g/100g 水)为：0.04(12℃)，0.94(100℃)；在溶剂中的溶解度(g/100 g 溶剂)为：乙醚 2.22(20℃)，无水乙醇 7.69(20℃)。其硫酸盐在水中溶解度为：0.049(0℃)，0.098(25℃)，0.141(50℃)，0.29(80℃)；其盐酸盐在水中溶解度为：5.346(室温)。呈弱碱性，pK_{b1}9.34，pK_{b2}10.43(30℃)。有潜在的致癌作用。

硝基苯碱性还原制得氢化偶氮苯，再经重排而得[1,2]：



硝基苯经阴极电解还原亦可制得[2]：

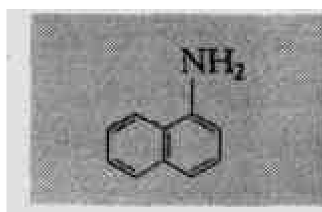


联苯胺及其盐是染料中间体，主要用于制造直接染料(直接深棕 M、直接黄棕 3G、直接黄棕 D3G、直接黑 BN、直接重氮黑 BH、直接紫 R、直接紫 N、直接蓝 2B)，直接耐晒染料(直接耐晒棕 BRL、直接耐晒红棕 RTL)，弱酸性染料(弱酸性红 G)，硫化染料(硫化新蓝 BBF、硫化黄棕 5G、硫化黄棕 6G、硫化黄 GC)等。大约有 250 多种染料均与联苯胺有关。联苯胺也是氧化还原指示剂，蓝色(氧化形)⇌无色(还原形)。

[1] 段长强等．现代化学试剂手册：第 1 分册 通用试剂．北京：化学工业出版社，1986．702～703

[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 3. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978. 772～777

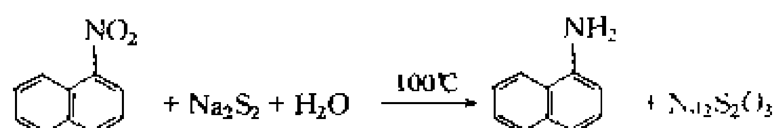
(42) 1－萘胺 1－naphthylamine [134－32－7]



$C_{10}H_9N$，相对分子质量 143.18。亦称 α－萘胺。无色针状晶体或粉末。味苦。曝露空气久置则变红。mp50℃。bp300.8℃，160℃/1.60kPa。d_{25}^{25}1.1229，d_{50}^{50}1.1144。n_D^{51}1.6703。呈弱碱性，pK_b10.08(25℃)。水中溶解度(g/100g 水)为：0.0496(20℃)，0.167(25℃)。溶于乙醇、乙醚。能随水蒸气挥

发。可还原温热的银氨溶液。闪点 157.22℃(闭杯) 有毒，空气中允许浓度为 1mg/m^3。可能有致癌作用。

用 1－硝基萘经硫黄与硫化碱制得的二硫化钠还原可得[1]。



也可用铁粉、盐酸进行还原反应[2]，或者用二硫化铵进行还原反应[3]。其它如用镍催化加氢或 1－卤代萘的氨化反应均可制得 1－萘胺。

主要用作染料中间体，用于制造直接耐晒染料(直接耐晒灰 2BL、直接耐晒蓝 B2RL)，不溶性偶氮染料(AS－BO、色酚 AS－KN)，弱酸性染料(弱酸性黑 BR、弱酸性深蓝 5R、弱酸性深蓝 GR)，碱性染料(碱性艳蓝 B、碱性染料 BO、碱性艳蓝 R)等。也用于制造橡胶防老剂(防老剂 A、防老剂 AH、防老剂 AP)等。还用于制造除草剂萘草安、杀鼠剂安妥、杀虫剂西维因，以及医药肾上腺制剂等。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992.1368～1369

[2] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 中卷．新 1 版．北京：化学工业出版社，1980.69

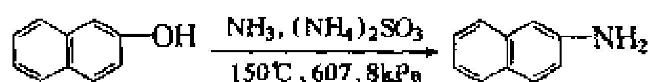
[3] 堀口博著．実験·有機合成論 上巻．東京：技報堂株式会社，昭和 38 年．321

(43) 2－萘胺 2－naphthylamine [91－59－8]



$C_{10}H_9N$，相对分子质量 143.18。亦称 β－萘胺。无色有光泽的片状晶体。mp113℃。bp306℃(294℃)，175.8℃/2.70kPa。d_4^{98}1.0614。n_D^{98} 1.6493。呈弱碱性，pK_b9.84(25℃)。不溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚。能随水蒸气挥发。可将温热的银氨溶液还原。有毒，有致癌作用。

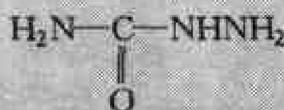
将 2－萘酚与氨水，在亚硫酸铵存在下，经加压、加热制得[1]。



主要用作染料中间体，制造活性染料(活性艳橙 K－7R、活性金黄 X－G、活性金黄 KM－G、活性黄 KM－RN)及 J 酸等。还可作为有机合成的原料。

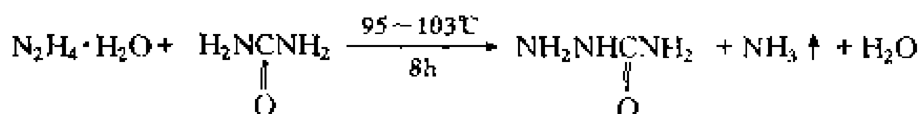
[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 中卷．新 1 版．北京：化学工业出版社，1980.17

(44) 氨基脲 semicarbazide [57－56－7]



CH_5N_3O，相对分子质量 75.07。无色细小柱状晶体。mp96℃。溶于水、乙醇。在乙醚、苯与氯仿中均不溶解。易潮解。能生成氨基脲盐酸盐，mp 174～177℃(分解)。实验证明氨基脲有致癌与致歧变作用[1]。

由水合肼及尿素缩合而得[2]：



将硝基脲电解还原[3]或肼与二氧化碳在 20～50℃ 加压[4]均可制得氨基脲。

用以制造药物呋喃西林、硝基呋喃妥因等。在实验室中利用它与醛、酮反应生成具有不同熔点、不同晶形的衍生物可鉴别醛、酮，也用以从混合物中分离醛或酮。

[1] Buckingham J, et al. Dictionary of Organic Compounds Vol 5. 5th ed. New York, London, Toronto: Chapman and Hall Co, 1982. 4980

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992.1580

[3] Gilman H 主编．有机合成　第 1 集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1957. 391－393

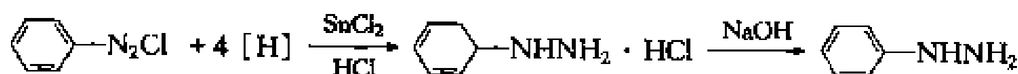
[4] Buckley G D, et al. J Chem Soc, 1949 :1156

(45) 苯肼 phenylhydrazine [100－63－0]



$C_6H_8N_2$，相对分子质量 108.14。无色单斜棱形晶体或无色油状液体，在空气中逐渐变成黄色至暗红色。mp19.6℃。bp 243.5℃(分解)，173.5℃/13.30kPa，148.2℃/5.30kPa，122℃/1.59 kPa，115.8℃/1.30 kPa，71.8℃/0.13 kPa。d_4^{20} 1.0978。n_D^{20} 1.6081。溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯，微溶于石油醚与水。与水能形成水合物 $PhNHNH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$，mp24℃。能随水蒸气挥发。呈弱碱性，$pK_{b1}$ 8.79(40℃)。闪点 88.89℃(闭杯)。燃点 173.89℃。有毒，空气中允许浓度 5μg/g。

将氯化重氮苯进行还原反应后，再经中和可制得苯肼[1]：

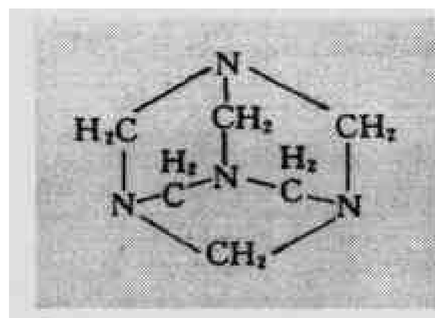


用于合成冰染染料色酚 AS－SG，合成解热镇痛药安替比林。制造有机合成中间体苯脲。还可制造彩色胶片中使用的成品红成色剂。在有机分析中，用于鉴别醛、酮、糖类等。

[1] Gilman H 主编．有机合成　第 1 集．南京大学化学系有机化学教研组译．北

京:科学出版社,1957.357～359

(46) **乌洛托品** urotropine [100-97-0]



$C_6H_{12}N_4$,相对分子质量 140.19。亦称(环)六亚甲基四胺(hexamethylenetetramine)。无色有光泽的斜方十二面晶体,无臭、味甜而苦。mp 280℃。d_4^{25} 1.2700。可形成水合物$(CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$。易吸湿、结块。在水中溶解度(g/100g 水)为:47.30(0℃),46.50(25℃),45.00(50℃),46.30(100℃)。水溶液(5%～40%)pH 值 8～8.5。在有机溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂,室温)为:氯仿 13.40,甲醇 7.25,无水乙醇 2.89,正戊醇 1.84,四氯化碳 0.50,苯 0.23。不溶于石油醚。燃点>371℃。闪点 250℃(闭杯)。

将甲醛与氨水加热,至反应液中游离氨在 0.5%～0.8%时,为反应终点,则得到乌洛托品[1～3]。

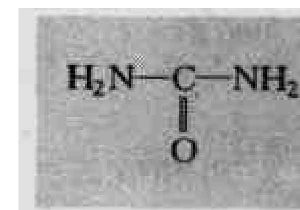


$$6\,HCHO + 4NH_3 \xrightarrow[>80℃]{} (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$$

主要用作酚醛树脂的固化剂,氨基塑料的催化剂,橡胶硫化的促进剂 H。它经亚硝化后可制得用于聚氯乙烯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、酚醛树脂、聚偏二氯乙烯、聚硅氧烷、聚氯丁二烯、聚氧化乙烯等的发泡剂 H。它是尿道消毒剂,外用可治疗腋臭、足癣和汗脚,还可作为制造氯霉素的原料。在金属材料表面保护方面,它是气相(氧化)抑制剂。经硝化反应后可制得军用猛炸药黑索金。

[1] U S Pat. 2 762 799
[2] U S Pat. 2 762 800
[3] 李中林等编著. 有机试剂合成与应用. 长沙:湖南科学技术出版社,1986.874～875

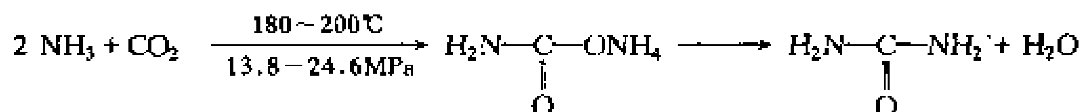
(47) **尿素** urea [57-13-6]



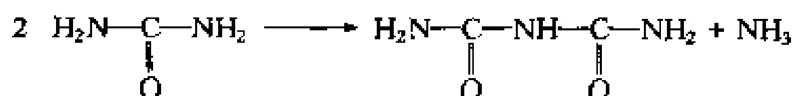
CH_4N_2O,相对分子质量 60.06。亦称脲、碳酰胺(carbamide)。无色、无臭、无味、四方晶系针状或棱柱状晶体。mp135℃,加热至熔点以上则分解。d_4^{18}1.3200,d_4^{20}1.3230。n_D^{20} 1.4840。在水中的溶解度(g/100g 水)为:41.0(0℃),51.6(20℃),62.2(40℃),72.2(60℃),80.6(80℃),88.3(100℃)。在甲醇中的溶解度(g/100g 甲醇)为:22(20℃),35(40℃),63(60℃)。在乙醇中的溶解度(g/100g乙醇)为:5.4(20℃),9.3(40℃),15.0(60℃)。在甘油中的溶解度为 50%(室温)。几乎不溶于氯仿、乙醚。在水中慢慢水解为碳酸铵,最终分

解为氨与二氧化碳。

将氨与二氧化碳作用，生成氨基甲酸铵，然后脱水而得[1,2]：



是农用重要氮肥，属中性速效肥料，也可用于生产多种复合肥料。在低于101.33kPa压力下，经加热可制得反刍动物的优良饲料添加剂缩二脲：

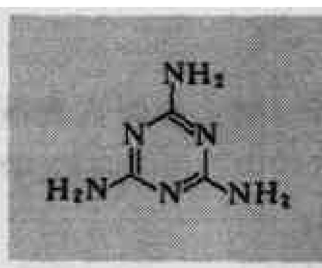


还可用于制造直接染料（如直接耐晒翠蓝GL）、碱性染料（如碱性嫩黄O）、三聚氰胺、水合肼、脲醛树脂、除草剂［如噁唑禾草灵（骠马）、噻唑禾草灵］及杀虫剂（如嘧啶氧磷）。试剂级尿素用于制造药物四环素、苯巴比妥与咖啡因。脲与直链烷烃能形成笼形包合物，可用于生产航空燃料油等。

［1］Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 23. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1983.548－575

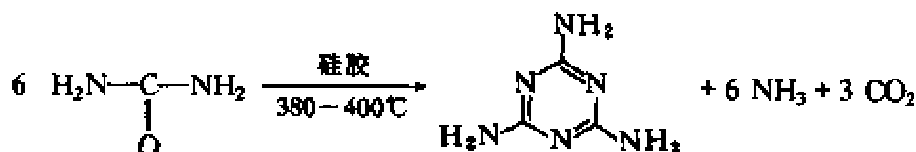
［2］Brit Pat. 844 110

(48) 三聚氰胺 cynuric triamide [108－78－1]



$C_3H_6N_6$，相对分子质量126.13。亦称蜜胺（melamine）。无色单斜棱柱状晶体。mp354℃。d_4^{25} 1.5730。缓慢升温可升华，猛烈加热时分解。溶于热水，微溶于冷水与热乙醇，不溶于乙醚、苯与四氯化碳等。pK_a 5.00(25℃)。

尿素以氨气为载体，在Al_2O_3或硅胶催化下加热，先分解生成氰酸，进一步缩合生成三聚氰胺[1,2]：



亦可用双氰胺经加压、加热反应制得[3]。

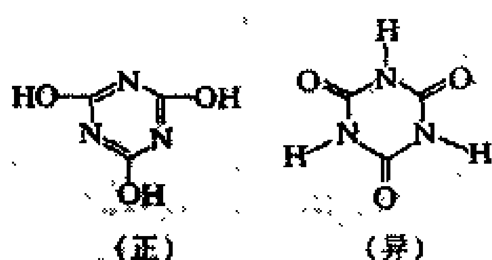
主要用于制造三聚氰胺－甲醛树脂与三聚氰胺－苯酚树脂，氨基树脂漆类涂料，热固性粘合剂，皮革合成鞣剂等。其衍生物蜜胺焦磷酸酯可用作织物阻燃剂。

［1］U S Pat. 2 727 037

［2］Ger Pat. 1 812 120

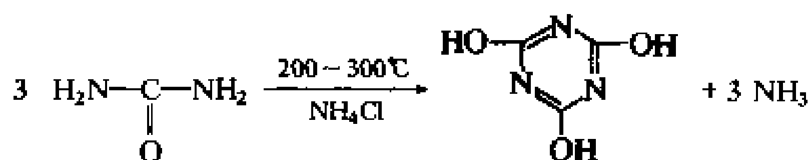
［3］U S Pat. 2 737 513

(49) **三聚氰酸** cyanuric acid [108-80-5]



$C_3H_3N_3O_3$,相对分子质量129.08。亦称氰尿酸。无色无味晶体。mp≥360℃。加热至330℃以上时分解放出氰酸(不熔化)。从水中可游离出无色单斜棱形晶体(含两分子结晶水),在干燥气氛中转变为无水化合物。d_4^0 1.7680, d_4^{20}2.500。弱酸性,pK_a4.475(水,25℃)。饱和水溶液 pH 4.5。在水中的溶解度(g/100g 水)为:0.2(25℃),2.6(90℃)。在有机溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂,室温)为:吡啶 2.2, *N*, *N*-二甲基甲酰胺 7.2, *N*, *N*-二甲基乙酰胺 3.0, *N*-甲基-2-吡咯烷酮 6.3,二甲亚砜 17.4,96%硫酸 14.1。在氢氧化钠或氢氧化钾溶液中有相当大的溶解度。在乙醇、异丙醇、乙醚、丙酮、己烷、苯中的溶解度均小于 0.1g/100g 溶剂(室温)。

通过尿素聚合而制得[1]:



主要用于生产三氯异氰酸钠(或钾)、三氯异氰 酸等。制造橡胶抗氧剂3114。还用于制造擦净粉、家用漂白剂、卫生清洁剂、自动洗碗机用洗涤剂、游泳池消毒剂等。其衍生物 *N*-氯代氰酸可用于棉花漂白。

[1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 7. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979. 397~403

(50) **乙腈** acetonitrile [75-05-8]

CH_3CN

C_2H_3N,相对分子质量 41.05。无色液体,有类似醚的气味,有甜味。mp -44.9℃。bp 81.6℃。d_4^{15} 0.78745, d_4^{20}0.7830, d_4^{30} 0.7138。n_D^{30} 1.3393, n_D^{20} 1.3441, n_D^{15} 1.3460。蒸气压 11.8 kPa (25℃)。能与水、甲醇、乙醚、丙酮、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、乙酸甲酯等混溶。能溶解氯化钙、氯化亚铜、氯化铁、高锰酸钾、硝酸银等无机盐。硫化氢、二氧化硫、氯化氢、卤代烃、烯烃等气体也易溶于乙腈,它是高分子化合物的优良溶剂之一。能与有机化合物或水形成共沸混合物,见下页表。也能与三氟化硼、四氯化硅、四乙基铅形成高沸点共沸物。燃点 523.9℃。闪点 5.56℃(开杯)。在空气中的爆炸极限为 4.4%-16.2%。有毒,空气中最大

允许浓度为 $3mg/m^3$。

二元组成物	苯	四氯化碳	1,2-二氯乙烷	乙酸乙酯	乙醇	甲醇	水
bp/℃	73	65	79	75	73	63	76
乙腈质量分数/%	34	17	79	23	44	81	84

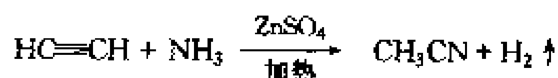
将干燥的乙酰胺粉末与五氧化二磷混合后加热脱水制得[1]：



也可用醋酸与氨在氧化铝催化作用下制得[2]：



还可用乙炔与氨经硫酸锌催化制备：



用丙烯、氨与空气合成丙烯腈时，可以联产乙腈，见丙烯腈词条。

是重要的有机溶剂，可以从 C_4 脂肪烃中分离出丁二烯，从脂肪烃中分离丙烯、异戊二烯、丙炔等。高压液相色谱中用作溶剂。还用于合成维生素 B_1、香料等。

［1］廖清江编著．有机化学实验．南京：江苏人民出版社，1958.157～159

［2］章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991.21

(51) 丙烯腈 acrylonitrile [107-13-1]



C_3H_3N，相对分子质量 53.06。无色油状液体，具有特殊的气味。mp -83.55℃。bp77.3℃。d_4^{20}0.8060，d_4^{25}0.8004。n_D^{25} 1.3888。蒸气压 6.7kPa(8.7℃)，13.3kPa(23.6℃)，33.3kPa(45.5℃)，66.7kPa(64.7℃)。能与甲醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、四氯化碳、3-羟基丙腈、苯、甲苯、石油醚、煤油、二氧化碳(液态)混溶。丙烯腈与水相互溶解的情况为：

温度/℃	0	20	40	60
水在丙烯腈中的溶解度 g·(100g 丙烯腈)$^{-1}$	2.1	3.1	4.8	7.6

表续

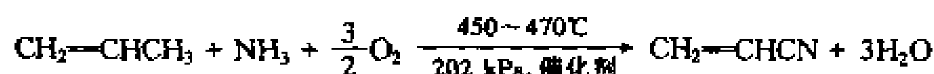
温度/℃	0	20	40	60
丙烯腈在水中的溶解度 / g·(100g 水)$^{-1}$	7.2	7.35	7.9	9.1

丙烯腈能与溶剂形成共沸混合物，其组成与共沸点为：

二元组成物	苯	四氯化碳	甲醇	异丙醇	水
bp/℃	73.3	66.2	61.4	71.7	71
丙烯腈质量分数/%	47	21	39	56	88

丙烯腈遇强碱则聚合。闪点 -1.1℃(闭杯)，-0.56℃(开杯)。燃点481.1℃。在空气中的爆炸极限 3.05%～17.0%。有毒，空气中最大允许浓度为 2μg/g。

将丙烯、氨、空气与水，按比例进入反应器，在磷钼铋系或锑铁系催化剂作用下反应而制得[1,2]：



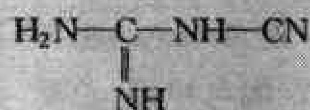
$$CH_2{=\!=}CHCH_3 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[202\ kPa,\ 催化剂]{450\sim470℃} CH_2{=\!=}CHCN + 3H_2O$$

主要用于制造热塑性塑料 SAN 树脂、ACS 树脂、ASA 树脂、ABS 树脂。制造氯丁橡胶，聚丙烯腈系纤维，腈纶及改性丙烯腈系纤维。还可制备阳离子表面活性剂、粘合剂等。

[1] Kirk - Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 1. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978.414～426

[2] 段长强等编译. 现代化学试剂手册:第 1 分册 通用试剂. 北京:化学工业出版社,1990.735～736

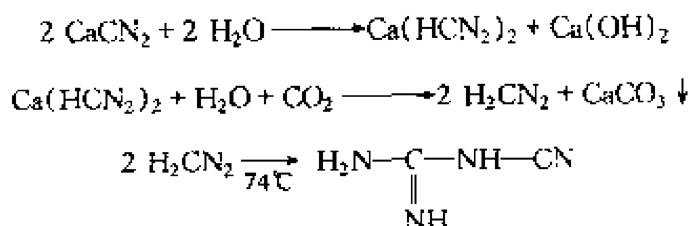
(52) 双氰胺 dicyanodiamine [461-58-5]



$C_2H_4N_4$，相对分子质量 84.08。亦称氰基胍(cyanoguanidine)。无色单斜棱形晶体或粉末。mp 209.5℃。d_4^{25}1.400。pK_a 14.22(25℃)。水中溶解度为 2.26g/100g 水(13℃)，热水中溶解度增大。其水溶液加热至 80℃时，逐渐分解产生氨。在乙醇中的溶解度为 1.26g/100g 乙醇(13℃)。能溶解在液氨中。不溶解于苯、氯仿与乙醚。能与许多金属生成盐，双氰胺的单钾盐溶于水，其二钾盐微溶于水。干燥的双氰胺性质稳定。

将石灰氮与水进行水解，所得的悬浮状的氰氨氢钙溶液过滤除去 $Ca(OH)_2$滤渣后，再通入二氧化碳脱除 $CaCO_3$，生成氨基氰，然后在碱性条件

下聚合成双氰胺[1,2]。



$$2\ CaCN_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2$$

$$Ca(HCN_2)_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow 2\ H_2CN_2 + CaCO_3 \downarrow$$

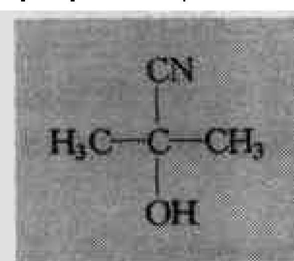
$$2\ H_2CN_2 \xrightarrow[74℃]{} H_2N—C(=NH)—NH—CN$$

主要用于制造硝酸胍、三聚氰胺、染料固色剂 Y 等。是环氧树脂的固化剂,棉纤维与涂料的阻燃剂,农用复合肥料组分之一。

[1] Franklin E C. J Am Chem Soc, 1922, 44:501

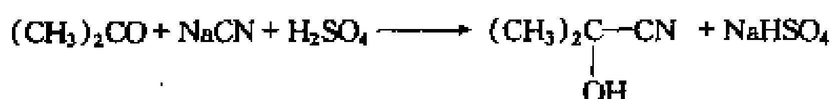
[2] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 7. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979.299~301

(53) 丙酮氰醇 acetone cyanohydrin [75-86-5]



C_4H_7NO,相对分子质量 85.10。系统名 2-甲基-2-羟基丙腈(2-hydroxy-2-methylpropanenitrile)。无色液体。mp -19℃。bp 95℃, 82℃/3.07kPa。d_4^{20}0.930。n_D^{15}1.3980,n_D^{20}1.3996。溶于水、乙醚、乙醇、丙酮与苯,不溶于石油醚、二硫化碳。在硫酸中稳定,在碱性环境中分解为丙酮与氰化氢。闪点 73.89℃(闭杯)。燃点 687.78℃。在空气中的爆炸极限为 2.2%~12%。有毒,空气中最大允许浓度为 5mg/m³。

将氰化钠与浓硫酸作用产生氢氰酸,再与丙酮反应而得[1~3]:



$$(CH_3)_2CO + NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)—CN + NaHSO_4$$

主要用于制造甲基丙烯酸、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯。还可制造发泡剂与聚合反应引发剂偶氮二异丁腈。能与金属离子形成络合物,分离多种金属离子。

[1] Blatt A H 主编. 有机合成 第2集. 南京大学化学系有机化学教研组译. 北京:科学出版社,1964.5~7

[2] U S Pat. 2 731 490

[3] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 15. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981.893

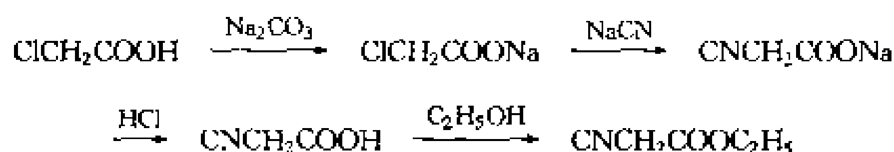
(54) 氰基乙酸乙酯 ethyl cyanoacetate [105-56-6]



$C_5H_7NO_2$,相对分子质量 131.11。无色液体,有刺激味。mp -22℃。bp 208~210℃, 152.8℃/13.33 kPa, 133.8℃/5.33 kPa, 119.8℃/2.67 kPa, 106℃/1.33 kPa,

93.5℃/0.67kPa, 67.8℃/0.13kPa。d_4^{20}1.0630, d_4^{25}1.0560, d_4^{50}1.0306, d_4^{70} 1.0110。n_D^{20} 1.4177。水中溶解度为 25.9g/100g 水(室温)。能溶于乙醇、乙醚、苯等,还能溶解多种盐。闪点 110℃(开杯)。有毒。

采用氯乙酸氰化酯化法制备。即由氯乙酸经氰乙酸再与乙醇进行酯化反应得到[1]。



$$ClCH_2COOH \xrightarrow{Na_2CO_3} ClCH_2COONa \xrightarrow{NaCN} CNCH_2COONa \xrightarrow{HCl} CNCH_2COOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CNCH_2COOC_2H_5$$

亦可采用氯乙酸酯化氰化法。即氯乙酸与乙醇作用生成氯乙酸乙酯,再与氰化钠进行氰化反应制得[1]。

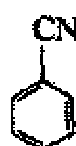


$$ClCH_2COOH \xrightarrow{C_2H_5OH} ClCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NaCN} CNCH_2COOC_2H_5$$

主要用于制造 α-氰基丙烯酸酯粘合剂、咖啡因、维生素 B_6 等。还是药物、染料等精细化工产品的中间体,用于合成酯类、酰胺类、酸类、腈类化合物等。

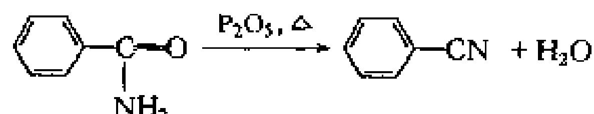
[1] Gilman H 等编. 有机合成 第1集. 南京大学化学系有机化学教研组译. 北京:科学出版社,1957.203~205

(55) 苯甲腈 benzonitrile [100-47-0]

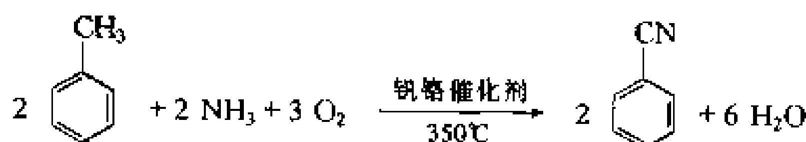


C_7H_5N,相对分子质量 103.12。亦称苄腈。无色油状液体,在光照下逐渐变成深色。有苦杏仁味。mp -12.75℃。bp 190.7℃, 174℃/66.70kPa, 123.5℃/13.30kPa, 69℃/1.30kPa, 28.2℃/0.13kPa。d_4^{20}1.3441, d_{15}^{15}1.0102。n_D^{20} 1.5289。水中溶解度(g/100g 水)为:0.2(室温),1(100C°)。能与乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、苯、氯仿等混溶。能溶解氯化铝、氯化铁、硝酸银等无机化合物及一些有机高分子化合物。闪点 75℃(闭杯)。有毒,空气中允许浓度为 5mg/m³。

实验室由苯甲酰胺用五氧化二磷脱水制备[1]:



工业上是在钒铬催化剂存在下,由甲苯与氨和氧气作用制造[2]:

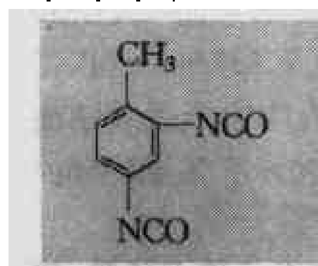


大量用于制造三聚氰二胺等高级涂料与模塑树脂的中间体。可用作为喷气燃料的添加剂，电镀镍的添加剂。在棉花漂白和提纯四氯化硅操作工艺中亦有应用。

[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978.847

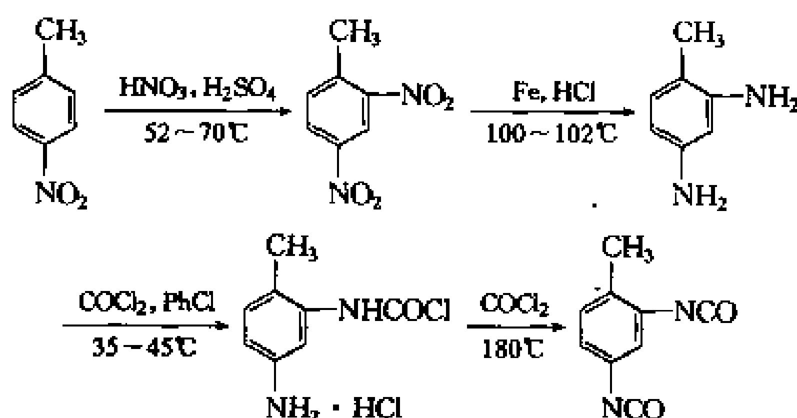
[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 15. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981. 904～909

(56) 甲苯－2,4－二异氰酸酯 toluene－2,4－diisocyanate [584－84－9]



$C_9H_6N_2O_2$，相对分子质量174.15。系统名2,4－二异氰酸甲苯，缩写TDI，国外商品名有Hylene，Nacconate 100等。无色可燃液体，有强烈刺激味，曝露在空气中色泽变深。mp 19.5～21.5℃。bp251℃，126℃/1.47kPa。d_4^{20} 1.2244。溶于乙醚、丙酮、四氯化碳、苯、煤油等。能与具有活泼氢的化合物反应，在水中分解放出二氧化碳。剧毒，对皮肤、眼睛和粘膜有强烈的刺激作用。商品TDI多为2,4－异构体和2,6－异构体的混合物，有TDI－65/35(2,4－异构体占65%)和TDI－80/20两种牌号。前一种mp 3.5～5.5℃，后一种mp 11.5～13.5℃。

由对硝基甲苯在混酸中进行硝化得2,4－二硝基甲苯，然后在酸性介质中(一般用盐酸)用铁粉还原制得2,4－二氨基甲苯[1]，后者在氯苯溶剂中与过量光气反应制得[1～4]。



主要用于聚氨酯产品，包括泡沫塑料、聚氨酯涂料、聚氨酯橡胶等的制造。

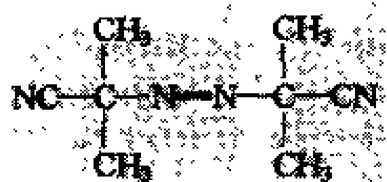
[1] 章思规等主编．精细有机化工制备手册．北京：科学技术文献出版社，1994.42～43

[2] 同[1]，871

[3] Weissermel K 等著．工业有机化学：重要原料和中间体．白凤娥等译．北京：化学工业出版社，1982.246～248

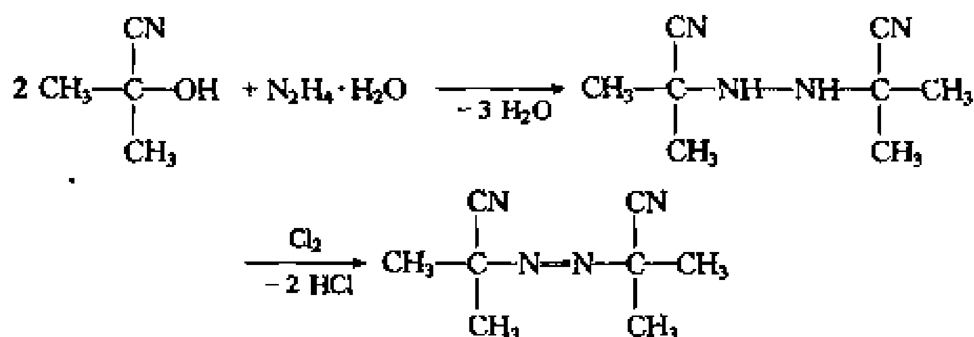
[4] U S Pat. 2 683 160

(57) 偶氮二异丁腈 2,2′－azobisisobutyronitrile [78－67－1]

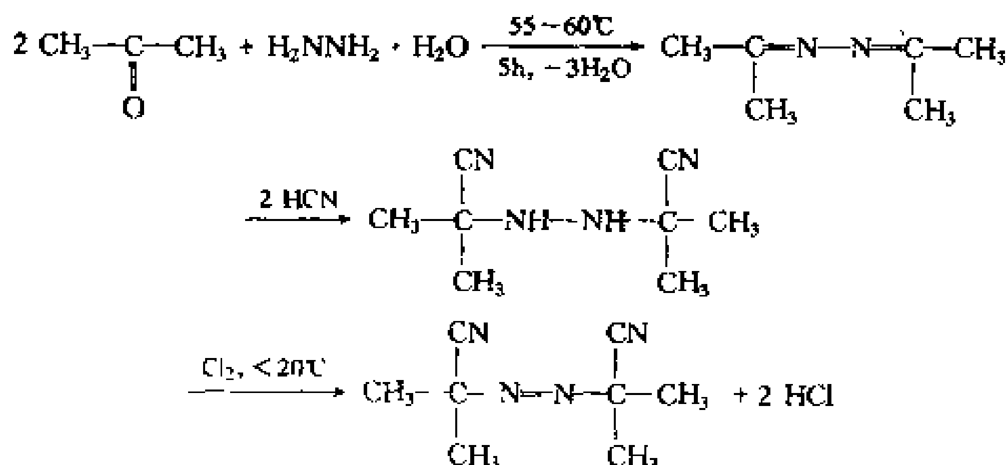


$C_8H_{12}N_4$，相对分子质量 164.21。简称 AIBN，AZDN，ABN。无色针状晶体或白色粉末。mp 107℃(分解)。不溶于水。在有机溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂，25℃)为：甲苯 7，苯 11，二氯甲烷 40，氯仿 25，甲醇 7.5，无水乙醇 2.7，乙醚 4，丁酮 30，甲酸甲酯 26，乙酸乙酯 14，甲基丙烯酸甲酯 10，丙烯腈 18，DMF 21。受热时不稳定，40℃时逐渐分解，分解温度 120℃，发气量 $137cm^3/g$(以氮计)。储存时应温度＜10℃，且不超过 3 个月。工业品在丙酮中进行重结晶时，曾发生爆炸事故。爆炸极限为 $5.2g/m^3$。有毒，空气中允许浓度为$2.0mg/m^3$。

主要有两种方法制造[1~4]。丙酮氰醇与水合肼直接合成二异丁腈肼，然后再通入氯气制得：



亦可用丙酮与水合肼缩合后，再与氰化氢反应，制得二异丁腈肼，经氯气氧化后即得：



主要用于制造聚氯乙烯、聚醋酸乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等的

聚合反应引发剂。用作橡胶与塑料的发泡剂，用量为0.1%～20%。

[1] Orerberger C G, et al. J Am Chem Soc, 1949, 71:2661

[2] Brit Pat. 672 106

[3] U S Pat. 2 711 405

[4] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 15. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981.901～903

(58) 甘氨酸 glycine [56－40－6]



$C_2H_5NO_2$，相对分子质量 75.07。亦称氨基乙酸(aminoacetic acid)。缩写 Gly。无色棱柱状晶体，味甜。mp 262℃(分解，228℃已变成棕色，233℃开始分解)。d_4^{25}1.1607。在水中的溶解度(g/100g 水)为：14.18(0℃)，24.99(25℃)，39.10(50℃)，54.39(75℃)，67.17(100℃)。在吡啶、乙醇中的溶解度(g/100g溶剂，室温)分别为：0.6 与 0.06。不溶于乙醚。无腐蚀性。pK_{a1}(COOH)2.34，pK_{a2}(NH_3^+)9.60。0.2 mol·L^{-1}水溶液 pH 4.0。pI 5.97。$[H_3NCH_2COOH]^+Cl^-$ mp 185℃。无毒。

用蚕丝进行酸性水解是制取甘氨酸的最早、最简单的方法。目前工业上采用氯乙酸与氨在乌洛托品水溶液中反应，经甲醇(或乙醇)沉淀、精制而成[1,2]：



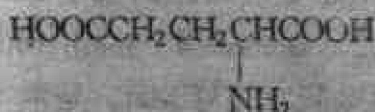
$$ClCH_2COOH + 2\ NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2COOH + NH_4Cl$$

主要用于食品工业，它具有呈味、抑菌、螯合、防氧化作用，在食品中起改善味质、防止油脂氧化、咸味调和、增加甜味的功能。还可配制氨基酸输液，制造L－多巴(L－Dope)、胱甘肽、苯甘氨酸、甘草酸、甘氨酰甘氨酸等。也是制造农药除草剂草甘膦的原料。

[1] Gilman H 等编．有机合成　第1集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1957.240～242

[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 2. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978. 410～421

(59) 谷氨酸 glutamic acid [6899－05－4]



$C_5H_9NO_4$，相对分子质量 147.15。系统名 2－氨基戊二酸(2－aminopentandioic acid)，亦称麸氨酸。缩写 Glu。

L－(＋)－谷氨酸[56－86－0]：正交晶系晶体，mp 224～225℃(247～249℃)(分解)。在水中的溶解度(g/100g 水)为：

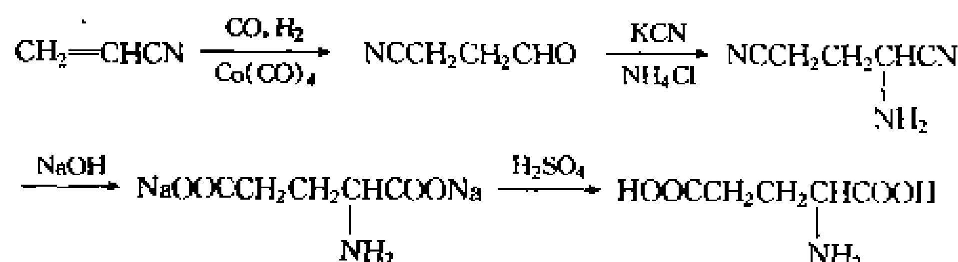
0.34(0℃), 0.84(25℃), 2.19(50℃), 5.53(75℃), 14.00(100℃)。d_4^{20} 1.5380。pK_{a1}(COOH) 2.19, pK_{a2}(NH_3^+) 4.25, pK_{a3}(NH_3^+) 9.67。pI 3.22。

D-(-)-谷氨酸[6893-26-1]: 从水中可得无色叶状晶体, mp 213℃(分解), 无味。

DL-谷氨酸[617-65-2]: 正交晶系晶体, mp 225~227℃(分解)。在水中的溶解度(g/100g 水)为: 2.05(25℃), 4.93(50℃), 11.86(75℃), 28.49(100℃)。微溶于乙醇、乙醚、石油醚、二硫化碳等。

L-谷氨酸钠([142-47-2])在 56.08% 乙醇溶液中的溶解度为 6.927 g/100g溶剂(室温), 而在 99.5% 乙醇溶液中仅为 0.072; 在水中溶解度很大: 64.10(0℃), 71.71(20℃), 77.02(30℃), 91.57(50℃), 113.5(70℃), 172(100℃)。

工业上早期采用豆饼(麸皮)水解法制造[1]。目前以发酵法生产为主。化学法合成路线是: 将丙烯腈与 CO, H_2 在 $Co(CO)_4$ 存在时反应, 制得 β-氰基丙醛, 再与 KCN, NH_4Cl 反应生成 α-氨基戊二腈, 进而水解得谷氨酸二钠盐, 经酸化后可得 DL-谷氨酸[2]。



谷氨酸一钠盐俗称味精, 是食品添加剂, 作为调味品大量应用于食品工业与家庭饮食。谷氨酸可用于食品保鲜, 配制复方氨基酸输液, 氨基酸药物治疗, 以及制造治疗肝脏病药谷胱甘肽。L-谷氨酸是饲养肉鸡的饲料添加剂。

[1] Gilman H 等编. 有机合成 第1集. 南京大学化学系有机化学教研组译. 北京: 科学出版社, 1957. 229~231

[2] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 2. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978. 410~421

(60) 蛋氨酸 methionine [7005-18-7]



$C_5H_{11}NO_2S$, 相对分子质量 149.15。系统名 2-氨基-4-甲硫基丁酸(2-amino-4-methylthio butanoic acid), 亦称甲硫氨酸。缩写 Met。是惟一含硫醚结构的氨基酸。

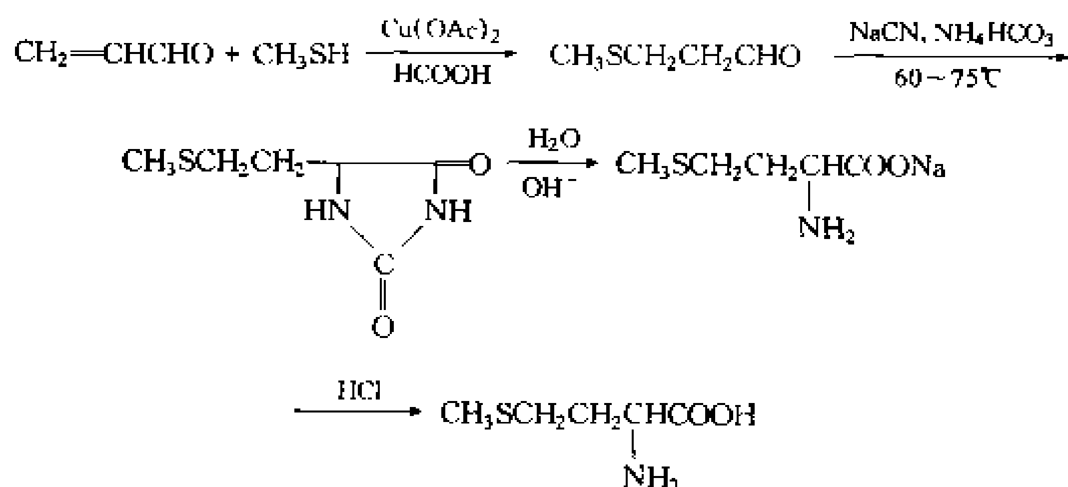
L-蛋氨酸[63-68-3]: mp 283℃(分解)。$[\alpha]_D^{25}$ -6.87°(水)。溶于水、

温热稀乙醇，不溶于无水乙醇、乙醚、丙酮、石油醚和苯。

D－蛋氨酸[348－67－4]：$[\alpha]_D^{25}+8.12°$（水）。

DL－蛋氨酸[59－51－8]：mp 281℃（272℃）。pK_{a1} 2.28，pK_{a2} 9.21，1%水溶液 pH 5.6～6。pI 5.74。水中溶解度（g/100g 水）为：1.82（0℃），3.38（25℃），6.07（50℃），10.52（75℃），17.6（100℃）。无毒。

L－蛋氨酸可从许多蛋白质水解或用发酵法制取。DL－蛋氨酸用化学法经下列反应合成[1,2]：



L－蛋氨酸是人与动物体的营养所必需的氨基酸，常用于配制复合氨基酸输液，还是治疗急性肝炎、肝硬化病的药物，以及药物的解毒剂。DL－蛋氨酸大量用于牛、猪、仔鸡的配合饲料。

[1] U S Pat. 2 485 236

[2] 日本公開特許．72，39 021

(61) 胱氨酸 cystine



$C_6H_{12}N_2O_4S_2$，相对分子质量 240.30。系统名 3，3′－二硫代双（2－氨基丙酸）[3，3′－dithio bis（2－aminopropanoic acid）]，亦称双硫丙氨酸。缩写 Cys－Cys。

L－胱氨酸[56－89－3]：片状或棱柱状晶体。mp 260～261℃（分解）。$[\alpha]_D^{20}-223.4°$（$c=1$，1mol 盐酸）。pK_{a1} 1.65，pK_{a2} 2.26，pK_{a3} 7.85，pK_{a4} 9.85。pI 5.03。溶于水，不溶于乙醚、苯、氯仿。

D－胱氨酸[349－46－2]：mp 247～249℃（分解）。$[\alpha]_D^{20}+223°$（$c=1$，1mol 盐酸）。

DL－胱氨酸[923－32－0]：mp 260℃（分解）。

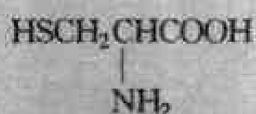
内消旋胱氨酸[6020－39－9]：mp 200～218℃(分解)。

胱氨酸存在于角蛋白、头发、羊毛与明胶中。工业上采用水解提取法生产。将毛发(或羽毛粉等)用盐酸进行水解处理，反应液再经活性炭脱色、过滤、氨水中和后，即可制得[1]。

用于制备复方氨基酸口服制剂或输液、毛发生长剂、染发剂、化妆品、乳制品添加剂、油脂抗氧剂等。还可用于重金属中毒的解毒剂、治疗肝炎等疾病的药物。

[1] Gilman H 等编．有机合成 第1集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1957．155～157

{62} 半胱氨酸 cysteine [15014－72－9]



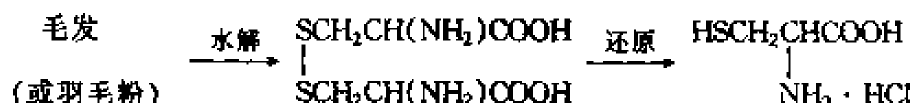
$C_3H_7NO_2S$，相对分子质量121.16。系统名2－氨基－3－巯基丙酸(2－amino－3－mercaptopropionic acid)，亦称巯基丙氨酸。缩写Cys。无色晶体。久置空气中易氧化成胱氨酸。

L－半胱氨酸[52－90－4]：mp178℃。溶于水、乙醇和乙酸，不溶于乙醚、丙酮、苯、乙酸乙酯、二硫化碳与四氯化碳等。$[\alpha]_D^{25}$ －16.5°(2%水溶液)，＋6.5°(c＝2，5mol盐酸)。pK_{a1}1.71，pK_{a2}8.33，pK_{a3}10.78。其水溶液与氯化铁反应成深蓝色。

D－半胱氨酸[921－01－7]：pK_{a1}1.92，pK_{a2}8.35，pK_{a3}10.46(SH)。

DL－半胱氨酸[3374－22－9]：溶于水、乙酸等。

半胱氨酸可用三种方法制取[1－5]。①提取法：是将毛发(或羽毛粉)加工成胱氨酸(见胱氨酸词条)后，溶在盐酸中，然后电解或用锡与盐酸还原而制得L－半胱氨酸盐酸盐。



②合成法：目前工业上应用的有β－氯丙氨酸法、α－溴丙烯酸甲酯法与Degussa法。③酶法(味之素法)：是以α－氯丙烯酸甲酯和硫脲为原料，先合成DL－2－氨基噻唑啉－4－羧酸(DL－ATC)，然后在嗜噻唑假单胞菌菌体三种酶的作用下发生不对称水解，生成L－半胱氨酸。

主要应用在化妆品、医药、食品领域。在化妆品方面，用于制备烫发精、防晒霜、生发香水与养发精等。在医药领域用于制备甲基半胱氨酸、乙基半胱氨酸、乙酰半胱氨酸、半胱氨酸甲酯、半胱氨酸乙酯及综合氨基酸制剂等药物。半胱氨酸可用作放射线损伤的防护药物。在食品方面，用作面包发酵助剂(催

熟剂)、奶粉及果汁用抗氧化剂的稳定剂及宠畜食物的营养剂等。

[1] C A. 42, 3 725 h (1948)

[2] U S Pat. 2 376 186

[3] U S Pat. 2 406 362

[4] U S Pat. 2 414 303

[5] Martens J, et al. Angew Chem Int Ed, 1981, 20:668

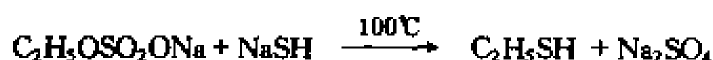
(七) 含硫化合物

(1) 乙硫醇 ethanethiol [75-08-1]

CH_3CH_2SH

C_2H_6S,相对分子质量 62.13。又名巯基乙烷。无色可燃液体,有浓烈的蒜味。mp -147.9℃。bp 35.0℃。d_4^{25}0.8315。n_D^{20} 1.4311。闪点 -17℃(闭杯)。自燃温度 298.89℃。临界温度 225.5℃。临界压力 5.49MPa。在空气中的爆炸极限为 2.8%~18.2%(体积分数)。微溶于水,能溶于乙醇和乙醚。高浓度(0.68g/100mL,20℃)时有刺激性,能刺激粘膜,空气中最高允许浓度为 0.5μg/g。

工业上由乙基硫酸钠与硫氢化钠反应制得[1]。



亦用活性 γ-氧化铝作载体,钨酸钾作脱水催化剂,由硫化氢与乙醇反应制得[2]。



是合成有机磷、硫代氨基甲酸酯等农药的中间体。还用作天然气和石油气等的加臭味剂(浓度为 0.00019mg/L 时即可嗅到)。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册:有机化工原料 上册. 北京:化学工业出版社,1985.592~593

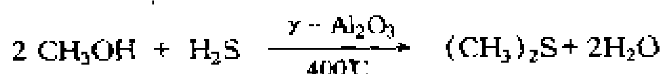
[2] Folkins O H, et al. Ind Eng Chem, Prod Res Dev, 1962, 1:271

(2) 二甲亚砜 dimethyl sulfoxide [67-68-5]

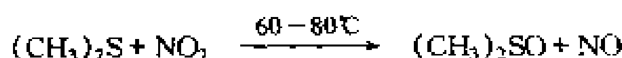
$(CH_3)_2SO$

C_2H_6OS,相对分子质量 78.13。缩写 DMSO。无色无臭吸湿性液体,可燃。mp 18.55℃。bp 189℃。d_4^{20}1.1014。n_D^{20} 1.4795。闪点 95℃(开杯)。在沸点时会逐渐分解,乙二醇、酸或酰胺促进分解。可与水、乙二醇、乙醚、苯及氯代烃等混溶,甚至能溶解无机盐。毒性很低,但对皮肤的渗透力强,有将其它毒性物质输进人体内部的可能。

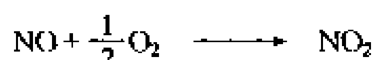
将甲醇和硫化氢在γ-氧化铝催化剂作用下，生成二甲基硫醚，再经二氧化氮-空气或硝酸氧化制得[1,2]。



$$2\,CH_3OH + H_2S \xrightarrow[400℃]{\gamma-Al_2O_3} (CH_3)_2S + 2H_2O$$



$$(CH_3)_2S + NO_2 \xrightarrow{60-80℃} (CH_3)_2SO + NO$$



$$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$$

广泛用作溶剂，可溶解乙炔、二氧化硫等气体以及天然树脂、合成树脂。也是腈纶纤维的纺丝溶剂。还是一个重要的试剂，用于有机合成。

[1] U S Pat. 3 708 542 (1973)

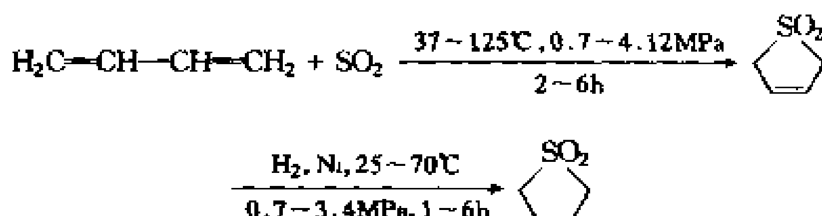
[2] U S Pat. 3 045 051 (1962)

(3) 环丁砜 sulfolane [126-33-0]



$C_4H_8O_2S$，相对分子质量 126.16。一般是无色液体。mp 27.4～27.8℃。bp 285℃。d_4^{30} 1.2006。n_D^{30} 1.481。闪点 176.67℃(开杯)。溶于水，也可溶于许多有机化合物和聚合物，尤其是芳香族化合物。基本无毒性、无腐蚀性、化学稳定性和热稳定性好。

工业上是用二氧化硫与1,3-丁二烯发生 Diels-Alder 反应，生成环丁烯砜，再经催化加氢制得[1-4]。



是重要的极性非质子溶剂，用于净化气体、萃取芳烃及分离有机化合物等。

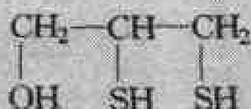
[1] 精细化学品辞典编辑委员会编．精细化学品辞典．禹茂章等译校．北京：化学工业出版社，1989.124

[2] U S Pat. 2 578 565(1951)

[3] 魏文德主编．有机化工原料大全　第3卷．北京：化学工业出版社，1990．229～231

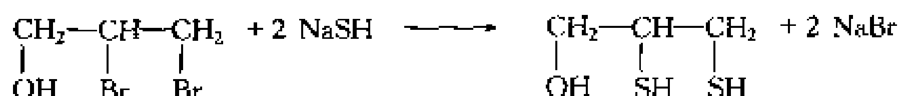
[4] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989. 1414

(4) 2,3-二巯基丙醇 2,3-dimercapto-1-propanol [59-52-9]



$C_3H_8OS_2$,相对分子质量124.21。亦称二硫代甘油。无色或微黄色粘性油状液体,有类似葱、蒜的气味。bp 130℃/3.33kPa, 120℃/2.0kPa。d_4^{25}1.2385。n_D^{25} 1.5720。溶于水(8.7g/100mL水)并分解生成二硫化物,可溶于乙醇和植物油。

由2,3-二溴丙醇与硫氢化钠反应制得[1]。



用作多种金属离子如Ag^+, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}等的络合掩蔽剂和含砷毒物及重金属如汞、金、锑、镉及铋等的解毒剂。二巯基丙醇可与中毒的酶中的汞结合生成稳定的化合物,利用此化合物溶于水从尿中排出而解毒。

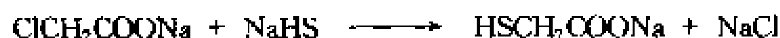
[1] U S Pat. 2 402 665 (1946)

(5) 巯基乙酸 mercaptoacetic acid [68-11-1]



$C_2H_4O_2S$,相对分子质量92.13。亦称硫代乙醇酸,缩写TGA。无色液体,有难闻的气味。mp -16.5℃。bp 108℃/2.0kPa, 96℃/0.67kPa。d_4^{20}1.3253。能与水、乙醇、乙醚、氯仿、苯等混溶,但不溶于石油醚。易被空气氧化,在水溶液中稳定。可使皮肤灼烧起泡。

由氯乙酸钠与硫氢化钠在水溶液中反应制得[1,2]。





可作为某些高聚物合成中的链转移剂。其铵盐用作卷发冷烫剂,钙盐可作脱毛剂等。还是Ag^+,Cd^{2+},Cu^{2+},Sn^{4+}等离子的络合掩蔽剂。

[1] Welcher J F. Organic Analytical Reagents Vol Ⅳ. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Co Inc, 1949.159

[2] 张孙玮等. 现代化学试剂手册 第2分册. 北京:化学工业出版社,1987.348~349

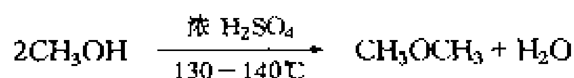
(6) 硫酸二甲酯 dimethyl sulfate [77-78-1]



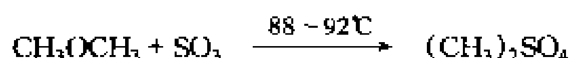
$C_2H_6O_4S$,相对分子质量126.13。无色油状可燃液体。mp -26.8℃。bp 188℃(分解)。d_4^{20}1.3322。n_D^{20} 1.3874。闪点83℃(闭杯)。在水中的溶解度为

2.8g/100mL水(18℃),微溶于二硫化碳、脂肪烃,溶于乙醚、1,4－二氧六环、丙酮和芳香烃。蒸气剧毒,对眼和呼吸道有强烈的刺激性,对皮肤有强烈的腐蚀作用,可用氨水做解毒剂。空气中最大允许浓度为1μg/g。

工业上采用甲醇脱水生成二甲醚,后者与三氧化硫反应制得[1,2]。



$$2CH_3OH \xrightarrow[130-140℃]{浓 H_2SO_4} CH_3OCH_3 + H_2O$$



$$CH_3OCH_3 + SO_3 \xrightarrow{88\sim92℃} (CH_3)_2SO_4$$

是有机合成中广泛使用的甲基化剂,应用于阳离子染料、医药、农药、香料(如β－萘甲醚)及甲基纤维素等的制造。

[1] 刘冲等．石油化工手册:(3)基本有机原料篇．北京:化学工业出版社,1987.123～125

[2] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989. 513

(7) 硫脲 thiourea [62－56－6]



CH_4N_2S,相对分子质量76.12。无色、斜方或针状有光泽的晶体,味苦。mp 176～178℃。d_4^{20}1.405。加热至熔点以上即分解。在减压和150～160℃时升华。溶于水(13.7g/100g水,20℃)和乙醇,几乎不溶于乙醚。可引起中枢神经麻痹,呼吸及心脏功能下降。

将硫化氢经石灰乳真空吸收后,再与氰氨化钙(石灰氮)反应制得硫脲溶液,经蒸发、结晶、干燥即得[1,2]。



$$2\,H_2S + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(SH)_2 + 2\,H_2O$$



$$Ca(SH)_2 + 2\,CaNCN + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,NH_2CSNH_2 + 3\,Ca(OH)_2$$

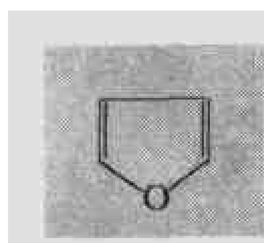
用于制造橡胶硫化促进剂、金属防锈防腐蚀剂、金属矿物浮选剂、照相显影剂和冷烫剂。亦可作为制备医药和农药的原料。还是分析中使用的络合掩蔽剂。

[1] Cooper H R. C A, 1944, 38:5846

[2] U S Pat. 3 393 917(1946)

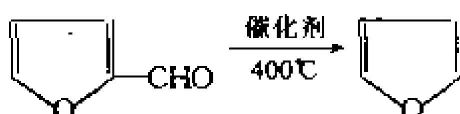
(八) 杂环化合物

(1) 呋喃 furan [100－00－9]



C_4H_4O，相对分子质量 68.08。无色液体。有特殊气味，蒸气有麻醉性。mp −85.6℃。bp 31.36℃。d_4^{20} 0.9378。n_D^{20} 1.4216。蒸气压 27.7kPa(0℃)、65.8kPa(20℃)，198kPa(50℃)。闪点 −35℃。在空气中的爆炸极限为 2.3%～14.3%。易溶于乙醇、乙醚，在水中的溶解度为 1g/100g 水(室温)。对碱稳定，遇无机酸或受热蒸发时会发生树脂化现象。长时间贮存则变成棕色。蒸气遇被盐酸浸湿过的松木片显绿色(松木片反应)，可鉴定呋喃的存在。

糠醛经加热催化脱羰基制得[1]：



催化剂有硅酸铝、金属氧化物或氢氧化物等。用糠酸经加热脱羧[2]，用丁烯二酸发生氧化脱氢反应[3]也可制得。

可用于制造吡咯、噻吩、四氢呋喃等化工原料，制造药物山莨菪碱、阿托品、甲苯酰吡咯乙酸钠、呋喃硫胺与呋喃贝丁等。呋喃经过氧化聚合反应后可制得聚呋喃导电高分子，电导率 18S/m(以 AsF_5 为氧化剂)或 2.2×10^{-4}S/m(用 $NOSbF_6$ 为氧化剂)[4]。

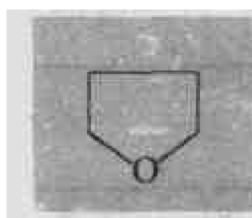
[1] Hurd C D, et al. J Am Chem Soc, 1932, 54: 2532

[2] Gilman H 等编．有机合成 第1集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1957.219～220

[3] C A. 57, 4619

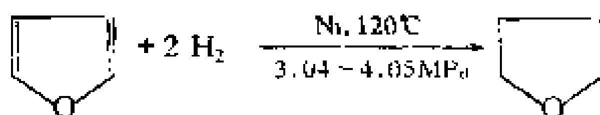
[4] Skothein T A. Handbook of Conducting Polymer Vol 1. New York: Marcel Dekker Inc, 1986.360

(2) 四氢呋喃 tetrahydrofuran [109−99−9]



C_4H_8O，相对分子质量 72.10。缩写 THF。无色液体，有类似醚味。mp −108.5℃。bp 66℃。d_4^{21} 0.8880。n_D^{20} 1.4070。辛烷值 72.9。蒸气压 26.3kPa(25℃)。闪点 −14.4℃(闭杯)，−20℃(开杯)。燃点 321℃。空气中爆炸极限 1.80%～11.80%。能与水组成共沸物(含四氢呋喃 93.30%)，共沸点 63.4℃。能与水、乙醇、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、脂肪烃、芳香烃、卤代烃等混溶。有毒，空气中允许浓度 200μg/g。

呋喃在催化剂镍存在下进行加氢反应制得[1]：



将1,4－丁二醇在酸性条件下脱水环合[2]或将马来酸酐进行催化加氢[3]均可制得四氢呋喃。

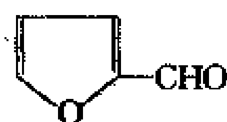
是实验室与工业上常用的重要溶剂，对于乙烯基树脂、醇酸树脂、天然树脂以及纤维素等高分子化合物也具有很强的溶解能力。可制造聚四氢呋喃树脂、黄体酮、咳必清与抗肿瘤药物双呋啶。可代替乙醚作为介质，广泛用于Grignard反应。

[1] U S Pat. 3 021 342

[2] Schmoyer C. Nature, 1960, 187:592

[3] U S Pat. 2 772 293

(3) 糠醛 furfural [98－01－1]



$C_5H_4O_2$，相对分子质量96.09。系统名2－呋喃甲醛(2－furaldehyde)。无色至黄色油状液体，曝露于光或空气中易变成红棕色，久置会发生聚合。mp －36.5℃。bp 161.7℃，103℃/13.33kPa，90℃/8.67kPa，67.8℃/2.67 kPa，18.5℃/0.13kPa。d_4^{20} 1.1594。n_D^{20} 1.5261。蒸气压(kPa)为：1.1(39.9℃)，9.2(92.3℃)，41.3(131.6℃)，99.2(160.9℃)。燃点392.8℃。闪点67.2℃(开杯)，60℃(闭杯)。在空气中的爆炸极限为2.1%～19.3%。与水在不同温度下的相互溶解度为[1]：

温度/℃	10	20	30	40	50	60	70	80	90	97.9
水在糠醛中溶解度 g·(100g 糠醛)$^{-1}$	7.9	8.3	8.8	9.5	10.4	11.7	13.2	14.8	16.6	18.4
糠醛在水中溶解度 g·(100g 水)$^{-1}$	96.1	95.2	94.2	93.3	92.4	91.4	90.3	88.7	86.5	84.1

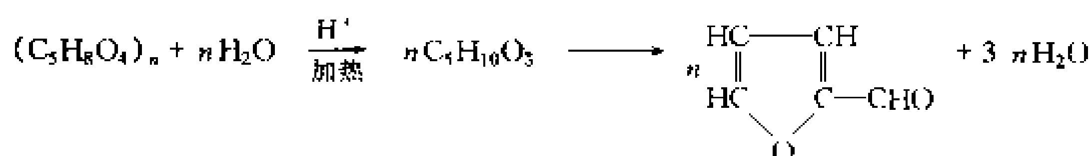
有机酸在糠醛中的溶解度(g/100g 糠醛)[2]如下：

温度＼溶解度＼有机酸	硬脂酸	棕榈酸	草酸	无水草酸	琥珀酸	酒石酸	癸二酸	苯甲酸	肉桂酸	水杨酸	苯二甲酸	松香酸
0℃	0.3	1.1	3.2	1.6	2.0	1.2	0.7	1.2	0.6	1.5	6.2	3.21
25℃	2.1	1.6	4.8	3.6	3.0	10.9	0.8	14.8	4.1	11.0	17.6	9.4
40℃	13.1	10.2	9.1	7.8	7.0	－	2.5	34.3	10.9	28.8	－	16.3

能与乙醇、乙醚、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸混溶，微溶于饱和脂肪烃。一些

无机物在糠醛中溶解度(g/100g 糠醛)为：$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 9 (25℃)，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 20.0(室温)，$ZnCl_2$ 20.6(室温)。糠醛对于硝化棉、乙基纤维素、醋酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯等均有很好的溶解能力。能与水组成共沸物(含糠醛34.5%)，共沸点 98℃。有毒，空气中最高允许浓度为 2μg/g。

用玉米芯、棉子壳、油茶壳等含有多缩戊糖的农副产品为原料进行酸性水解得戊糖，再经脱水成为糠醛[1,3]：



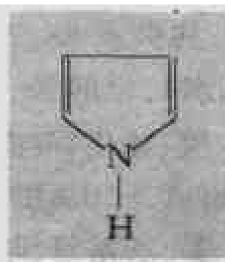
用于生产糠醇、呋喃、四氢呋喃、糠胺、糠偶酰、糠酸、糠偶因、2－呋喃基丙烯醛、2－呋喃基丙烯酸与消毒防腐药呋喃西林。还用于生产呋喃树脂、糠醛树脂、糠酮树脂等。糠醛作为溶剂，有选择性地从石油、植物油中萃取其中的不饱和组分，如用于从润滑油中萃取芳香烃，以精制润滑油。在合成橡胶生产中，用于提纯丁二烯与异戊二烯。

[1] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 10. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1966. 237～245

[2] Mellan I 著. 工业溶剂手册. 孔德琨等译. 北京:冶金工业出版社, 1984. 365～369

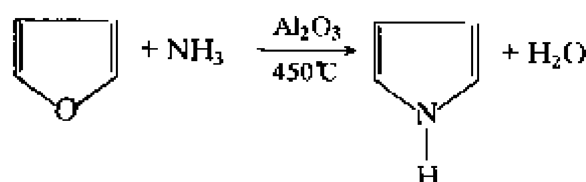
[3] Gilman H 等编. 有机合成 第1集. 南京大学化学系有机化学教研组译. 北京:科学出版社, 1957. 224～226

(4) 吡咯 pyrrole [109－97－7]

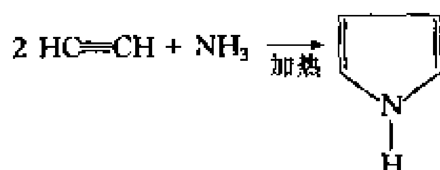


C_4H_5N，相对分子质量 67.09。无色，有类似氯仿气味，略具吸湿性的液体，置空气中颜色变暗褐色，最后成树脂状。mp －18.5℃。bp130～131℃。d_4^{20}0.9691。n_D^{20} 1.5085。闪点 38.8℃(闭杯)。在水中溶解度为 4.5g/100g 水(室温)。易溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯与氯仿等。蒸气遇蘸有盐酸的松木片时呈红色(松木片反应)，用于鉴别吡咯。

从煤焦油与骨焦油中分馏可得到吡咯。工业上用氧化铝为催化剂，将呋喃与氨在气相中加热制得[1]：



亦可用乙炔与氨通过红热的管子制得[1]：



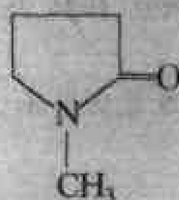
吡咯是血红素、叶绿素、胆汁色素、某些氨基酸、若干生物碱及一些酶的基本结构单元，这些化合物具有很强的生理活性与药物功能[2]。维生素 B_{12}、胃长宁、海人草酸(驱蛔虫药)、林可霉素(抗菌素)等药物均含有氢化吡咯环状结构。1979 年以后，发现吡咯经电化学氧化可制得柔性导电高分子薄膜，电导率达 10^4S/m，并具有良好的稳定性[3]。

[1] 陈敏为等．有机杂环化合物．北京：高等教育出版社，1990．31～38

[2] Kirk－Othmer．Encyclopedia of Chemical Technology Vol 19．3rd ed．New York：John Wiley & Sons Inc，1982．449

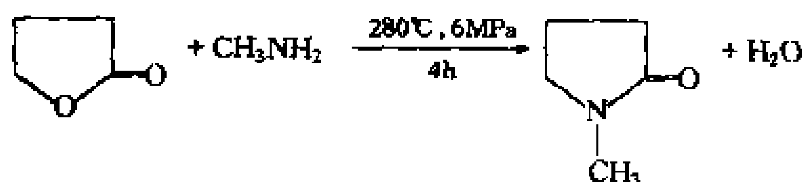
[3] Skotheim T A．Handbook of Conducting Polymer Vol 2．New York：Marcel Dekker Inc．1986．1369～1381

(5) N－甲基－2－吡咯烷酮 *N*－methyl－2－pyrrolidone [870－50－4]



C_5H_9NO，相对分子质量 99.13。缩写 NMP。无色稍有氨味的液体。mp －17～－16℃(－24℃)。bp202℃，85℃/1.33kPa。d_4^{25}1.027。n_D^{20} 1.4684，n_D^{25} 1.4680。蒸气压 21.60kPa(150℃)，3.20kPa(100℃)，1.33kPa(78～79℃)，0.53kPa(60℃)。燃点 346℃。闪点 95.6℃(开杯)[1]。能随水蒸气挥发。溶于水，能与水形成共沸混合物(含水 32.5%)，共沸点 88.7℃。能与醇、醚、酮、芳烃、氯代烃、植物油混溶。氯化铝(含结晶水)、钼酸铵、硫化铵、氯化钴、醋酸钴、氯化铅、亚硝酸铅、高锰酸钾、硫酸氢钾、硫、氯化锌均能在 NMP 中形成浓度大于10%的溶液。能溶解于 NMP，且溶解度＞10%的树脂有：丙烯腈－氯乙烯共聚物、三醋酸纤维素、聚氨基甲酸乙酯、乙基纤维素、聚氯乙烯、聚碳酸酯、尼龙、聚 α－氯丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醋酸乙烯酯、氯乙烯－醋酸乙烯酯共聚物。

由 γ－丁内酯与甲胺加热制得[2]：



是优良的溶剂，可用于芳烃、丁二烯与乙炔的萃取。也是高分子、农药、合成纤维、集成电路生产中的溶剂。亦可用于颜料均匀分散剂，润滑油抗冻剂等。

[1] Mellan I 著．工业溶剂手册．孔德琨等译．北京：冶金工业出版社，1984．567～569

[2] 段长强等．现代化学试剂手册：第1分册 通用试剂．北京：化学工业出版社，1986.453

(6) 噻吩 thiophene [110－02－01]

C_4H_4S，相对分子质量 84.14。亦称 thiofuran。无色液体，有类似苯的气味。mp －38.3℃。bp 84.16℃，64.7℃/53.2kPa，46.5℃/26.7kPa，30.5℃/13.3kPa，20.1℃/8.01kPa，12.5℃/5.33kPa，0.0℃/2.67kPa，－10.9℃/1.33kPa。蒸气压 31.16kPa（50.1℃），143.3kPa（95.9℃），270.1kPa（119.8℃）。d_4^0 1.0873，d_4^{25} 1.0573，d_4^{50} 1.0285。n_D^{20} 1.5246，n_D^{25} 1.5275。闪点－1.11℃（开杯），－6℃（闭杯）。不溶于水，能与乙醇、乙醚、丙酮、苯、四氯化碳、庚烷、吡啶、1,4－二氧六环等混溶。耐热性强，加热至850℃而不分解。有中等程度毒性。

噻吩存在于煤焦油和页岩油内。用浓硫酸洗涤煤焦油的粗苯馏分所得废酸作原料，在110～150℃水解，然后经分离提纯得到噻吩[1]。

可用作溶剂，还可进一步制备环丁砜等溶剂。也是制备广谱性驱虫药噻嘧啶、抗菌素类药物先锋霉素Ⅰ和Ⅱ以及其它医药的原料。采用化学法或电化学法可合成聚噻吩，经掺杂后，其电导率为 $2～10.6\times10^3$S/m，是一种有潜在应用前景的导电高分子材料[2]。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992.1615

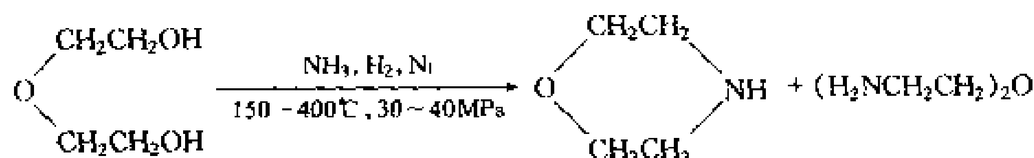
[2] Skothein T A. Handbook of Conducting Polymers. New York: Marcel Dekker Inc, 1986. 293～347

(7) 吗啉 morpholine [110－91－8]

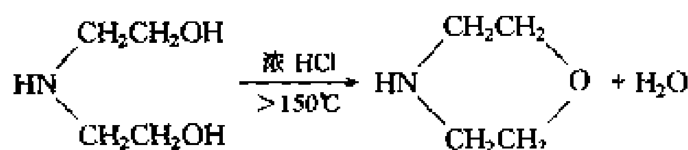
C_4H_9NO，相对分子质量 87.12。无色油状液体，有氨味，有吸湿性。mp －4.9℃。bp128.9℃，20℃/0.80 kPa。d_4^{20} 0.9900。n_D^{20} 1.4545。pK_b9.61。燃点 310℃，闪点 37.78℃（开杯）。在空气中的爆炸极限 1.8%～10.8%。可随水蒸气挥发。室温时能与下列物质混溶：水、甲醇、乙醇、2－乙基－1－丁醇、乙二醇、甲基环己醇、乙醚、丁醚、乙二醇醚、丙酮、2－己酮、苯、亚麻子油、蓖麻油、松节油、松油。胺类在吗啉中的溶解度（g/100g 吗啉，室温）为：甲胺 33，二甲胺 109，三甲胺 34。苄基纤维素、醋

酸纤维素、硝酸纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、石脑油、石蜡(热)、虫胶在吗啉中的溶解度均大于5g/100g吗啉。有毒，空气中允许浓度20μg/g。

用二甘醇与氨在氢气和催化剂存在下反应制得[1]：



亦可用二乙醇胺与过量浓盐酸(或浓硫酸)作用制得[2]：

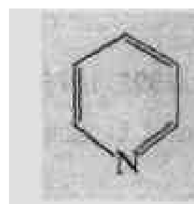


主要用于制造橡胶助剂，如二吗啉代四硫、苯并噻唑-2-吗啉代二硫等硫化促进剂。用于制造农药杀虫剂茂果，抗病毒药物吗啉胍盐酸盐，以及有机合成中间体——吗啉盐酸盐、吗啉脂肪酸盐等。也用于防锈剂、锅炉用缓蚀剂、清罐剂、纺织柔软剂、表面活性剂等的生产。它是树脂、蜡与染料等的溶剂。

[1] U.S Pat. 3 151 112

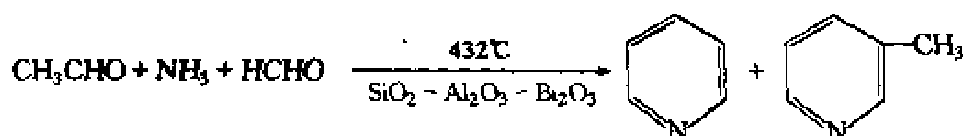
[2] 段长强等．现代化学试剂手册：第1分册 通用试剂．北京：化学工业出版社，1986.788~789

(8) 吡啶 pyridine [110-86-1]



$C_5H_{11}N$，相对分子质量79.10。无色液体，恶臭，有辛辣味。有吸湿性。mp -42℃。bp 115.5℃。d_4^{20}0.9830，d_4^{25}0.9780。n_D^{21} 1.5092，n_D^{25} 1.5067。燃点482.2℃。闪点20℃(闭杯)，75℃(开杯)。空气中的爆炸极限1.8%~12.4%。能随水蒸气挥发。能与水组成共沸物(含吡啶57%)，共沸点92.6℃。能与水、乙醇、乙醚、石油醚等混溶，能溶解硝酸银、氯化铜、氯化锌等多种无机盐。具有微碱性，pK_b8.75(水，25℃)，0.2 mol/L水溶液pH 8.5。能与强酸成盐。有毒，空气中允许浓度为5μg/g。

主要从煤焦油中分离而得。也可用化学合成法制取，即从乙醛(或乙醛和甲醛)与氨反应而得[1]：

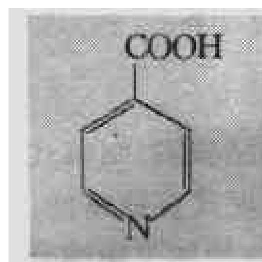


或用丙烯醛与氨反应制取。

是重要的溶剂。用于制造维生素、中枢神经兴奋药剂、抗菌素、农药除草剂(百草枯与敌草快)、植物生长调节剂棉壮素等。在还原染料如可溶性还原紫I4R等10余种染料及活性翠蓝KN-G、阳离子艳黄10GFF的生产中均以吡啶作为原料。还用于微量水分测定等。

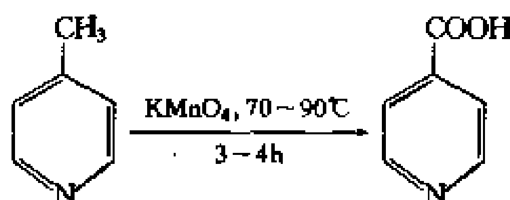
[1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 19. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1982.454~483

(9) 异烟酸 isonicotinic acid [55-22-1]



$C_6H_5NO_2$,相对分子质量123.11。系统名4-吡啶甲酸,γ-吡啶甲酸。无色片状晶体,从水中结晶则得针状晶体。mp315℃。bp 260℃/2kPa。可升华。溶于热水,冷水中溶解度为0.52g/100mL水(20℃),不溶于乙醚、乙醇与苯。它既溶于酸,又溶于碱,pK_a 4.96(25℃),饱和水溶液pH 3.6。

将γ-甲基吡啶氧化制得[1~4]:



工业生产中,采用五氧化二钒为催化剂,空气为氧化剂。

是制取抗结核病药雷米封(异烟肼)的原料。

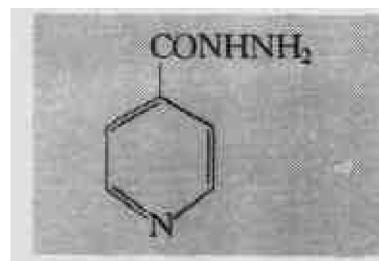
[1] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978. 822

[2] 段长强等.现代化学试剂手册:第1分册 通用试剂. 北京:化学工业出版社, 1986.497

[3] Gilman B. J Am Chem Soc, 1948,70:2757

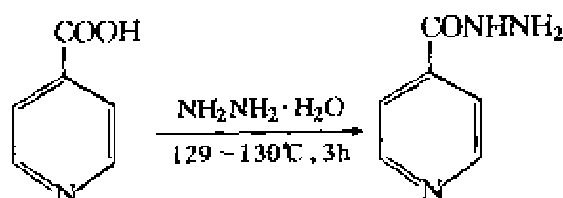
[4] U S Pat. 2 946 801

(10) 异烟肼 isoniazide [54-85-3]

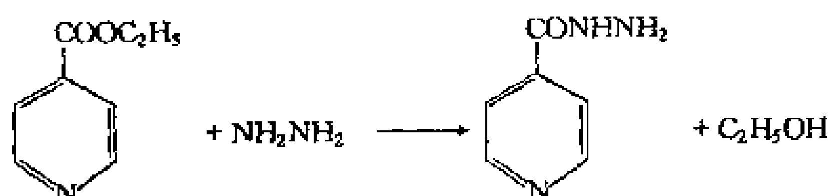


$C_6H_7N_3O$,相对分子质量137.15。亦称雷米封(rimifon)。无色晶体或粉末,无臭味,味微苦。mp 171.4℃。溶解度(g/100g溶剂)为:在水中14(25℃),26(40℃);在乙醇中2(25℃),10(沸腾);在氯仿中0.1(室温)。不溶于乙醚与苯。1%水溶液pH 5.5~6.5。水溶液可在120℃稳定30min。

用异烟酸与水合肼缩合而得[1]:



亦可用异烟酸乙酯与肼反应而得[2]：



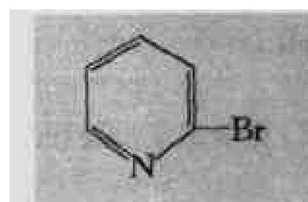
是抗结核病药物，口服易吸收，穿透性强，能治疗浸润性肺结核病、结核性淋巴腺溃疡。1952年成为抗结核病的良药。但在实验室中发现其有致癌性，美国该药的生产与应用趋下降之势[3]。异烟肼与甲醛亚硫酸氢钠加成物缩合制得异烟肼磺酸，与甲醛缩合生成双异烟肼，与香草醛缩合得异烟腙，这些异烟肼衍生物都是抗结核病药物。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992．1177～1178

[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 12. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980. 765

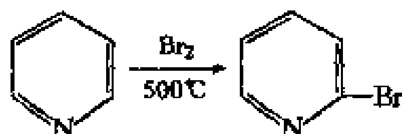
[3] 同[2]，Vol 19. 473

(11) α－溴吡啶 α－bromopyridine [109－04－6]

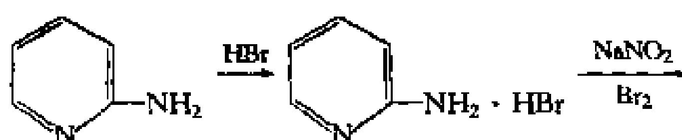


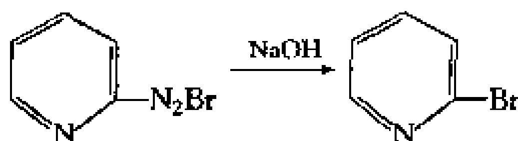
C_5H_4BrN，相对分子质量157.92。系统名2－溴吡啶。淡黄色油状液体。bp193～194℃，74～75℃/1.73kPa。d_4^{15} 1.657，d_4^{20}1.627。n_D^{20} 1.5695(1.5712)。闪点54℃。水中溶解度为2.08g/100g水(20℃)。能与乙醇、乙醚、苯、吡啶等混溶。

吡啶在高温直接与溴发生溴代反应制得，产率48%[1]：



亦可从α－氨基吡啶为原料进行制造[2,3]：





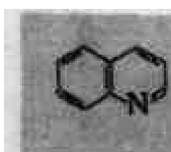
从 α－溴吡啶与碱发生反应，制得 α－羟基吡啶，后者可制得多种有机化合物，用于医药工业等。

[1] 陈敏为等．有机杂环化合物．北京：高等教育出版社，1990.74

[2] Craig L C. J Am Chem Soc, 1934, 56:231

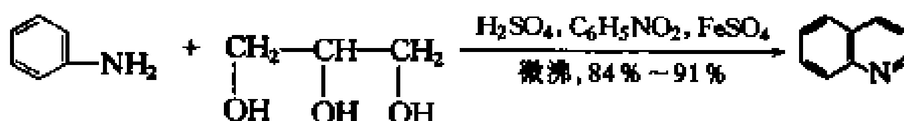
[3] Horning E C 主编．有机合成 第3集．南京大学化学系有机化学教研组译．北京：科学出版社，1981.83～84

(12) 喹啉 quinoline [91－22－5]



C_9H_7N，相对分子质量 129.16。又称苯并[*b*]吡啶。无色油状液体，见光或在空气中颜色变深。有特殊气味。mp －15℃。bp 237.7℃，163.2℃/13.36 kPa，114℃/2.26 kPa，103.8℃/1.33 kPa。d_4^{20} 1.0929。n_D^{20} 1.62683。具有弱碱性，pK_a 4.8(25℃)。难溶于冷水，易溶于热水。具有吸湿性，能从空气中吸收水分，至含水 22%。能随水蒸气挥发。能与乙醇、乙醚、二硫化碳、氯仿混溶。能溶解硫、磷和砷的三氧化物。

可从煤焦油的洗油和萘油中提取得到[1]。实验室和工业上主要利用 Skraup 合成法由苯胺、甘油、浓硫酸、硫酸亚铁和氧化剂(如硝基苯或砷酸)一起加热制备[1,2]。

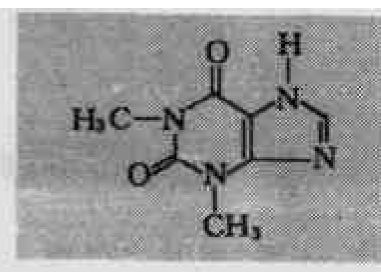


用于制造烟酸类和 8－羟基喹啉类药物、菁蓝色素和感光色素等染料，以及农药 8－羟基喹啉酮等，也可作为标本防腐剂等。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：化学工业出版社，1992．1533～1534

[2] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.840

(13) 茶碱 theophylline [58－55－9]



$C_7H_8N_4O_2$，相对分子质量 180.17。从热水中得针状或片状晶体，含一分子结晶水。mp268℃(264℃)。茶碱的溶解度(g/100g 溶剂，室温)为：水 0.83，乙醇 1.53，氯仿 0.61。易溶于热水。pK_{b1} 8.79(25℃)，pK_{b2} 13.26(40℃)。在空气中稳定。

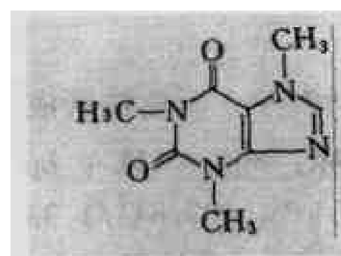
茶碱存在于茶叶中，可用萃取法从茶叶中获得。也可用化学法合成，见咖啡因词条[1,2]。

茶碱经甲基化反应可制得咖啡因。茶碱是较强的利尿剂，还具有松弛平滑肌的作用，以解除支气管和胆管的痉挛。茶碱与乙二胺作用可生成氨茶碱（复盐，含无水茶碱75%～82%，乙二胺12.3%～13.8%），主要用于治疗支气管哮喘等。

[1] 陈敏为等．有机杂环化合物．北京：高等教育出版社，1990．202

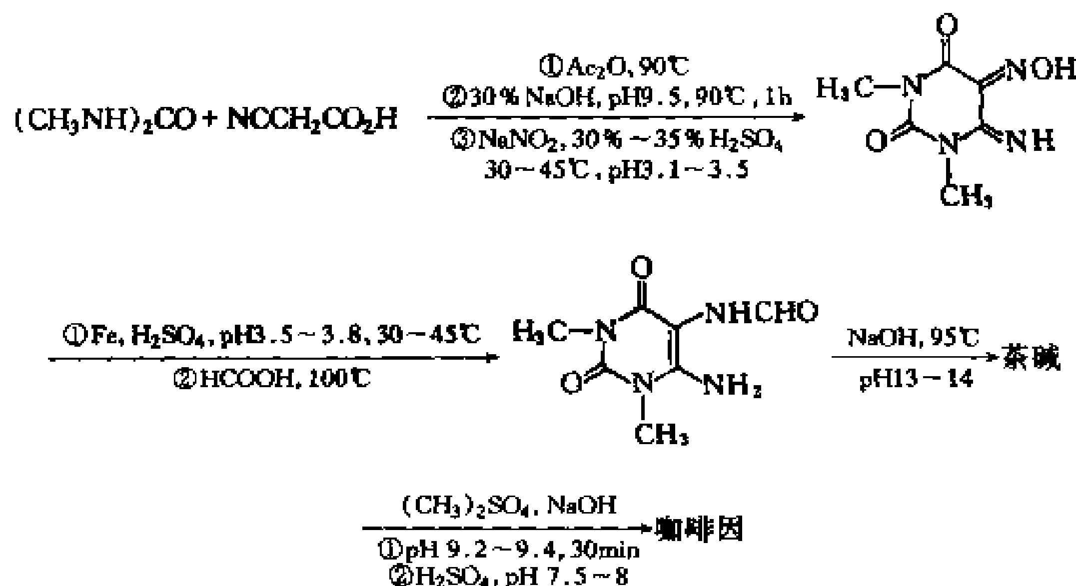
[2] Takayama S, et al. Chem Pharm Bull, 1974, 22: 1200

(14) 咖啡因 caffeine [58-08-2]



$C_8H_{10}N_4O_2$，相对分子质量194.19。亦称咖啡碱。无色或略带微黄绿色晶体。可含一分子结晶水。无水咖啡因mp235℃。178℃时升华。d_4^{18} 1.2300。在水及溶剂中的溶解度(g/100g溶剂)为：水2.17(室温)、18.18(80℃)、66.67(100℃)，乙醇1.86(室温)、5.57(60℃)，乙醚0.19(室温)，丙酮2.53(室温)，苯1.15(室温)、5.22(80℃)。溶于吡咯、四氢呋喃(含4%水)、乙酸乙酯，微溶于石油醚。1%水溶液pH 6.9。

咖啡因是一种存在于茶叶、咖啡豆、可可等植物中的生物碱。在干茶叶中的含量为3%～5%，可用乙醇、氯仿或二氯甲烷等溶剂萃取制得。工业合成法是基于Traube方法，即二甲基脲法。用二甲基脲与氰乙酸反应，经缩合、环化、亚硝化、还原、甲酰化得4-氨基-5-甲酰氨基脲嘧，再经环化得茶碱，甲基化后生成咖啡因[1,2]：



目前工业上亦有用尿素和氰乙酸为原料，经过缩合、环化、还原、甲酰化得到4

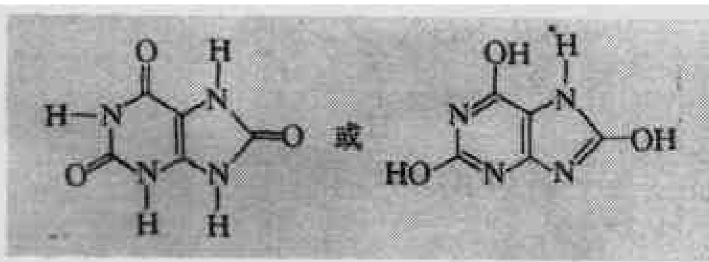
-氨基-5-甲酰氨基脲嘧，再甲基化、环化得到茶碱，如再进一步甲基化可得咖啡因[1,2]。

是一种中枢神经兴奋药物，对大脑皮层有选择性兴奋作用。在软饮料中最大含量不应超过0.02%。有一定的利尿功能。但过量服用，有害健康。

[1] 陈敏为等．有机杂环化合物．北京：高等教育出版社，1990.202

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991.387～389

(15) 尿酸 uric acid [69-93-2]



$C_5H_4N_4O_3$，相对分子质量168.11。系统名2,6,8-三羟基嘌呤。无色、无味正交棱柱或片状晶体。mp>300℃，加热时不熔化而分解放出HCN。d_4^{20}1.893。pK_{a1}5.27，pK_{a2}10.90(20℃)。难溶于水，在水中溶解度(g/100g水)为：0.0067(冷水)，0.05(热水)。不溶于乙醇、乙醚和氯仿，能溶于甘油，易溶于氢氧化钠(钾)、碳酸盐、乙酸钠、磷酸钠等。在酸、碱溶液中一般稳定，但用盐酸剧烈处理时则放出二氧化碳、氨与甘氨酸[1]。

尿酸是人体中嘌呤代谢的最后产物。存在于动物的血与尿，以及爬虫、昆虫的排泄物中，在一些植物的种子中也有所发现。将爬行动物的排泄物或鸟粪用氢氧化钠溶液萃取，经氯化铵沉淀，再用无机酸处理而得。现代的处理工艺是将粪便快速收集后，在高温下快速干燥以破坏微生物，再经粉碎、过筛至大约120 μm细度，用氢氧化钠溶液溶解，再加氯化钙溶液进行沉淀处理，然后将溶液酸化析出尿酸，经提纯后得成品[2]。尿酸亦可用化学法合成[3]。

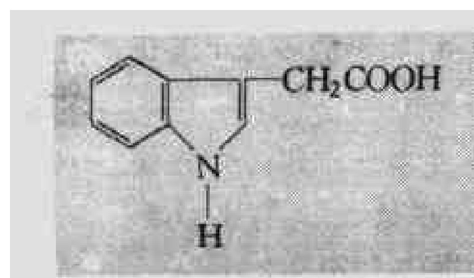
用于生产尿囊素、2-氧代丙二酰脲、双阿脲、乙二酰脲、紫脲酸铵等。由于它在溶液中呈现中性，性质稳定，并能吸收紫外线，适宜于生产化妆品。亦可用于生产缓蚀剂、匀染剂等。尿酸在人体血液与尿中的正常浓度分别为2～6 mg/100mL与50 mg/100mL，测定人体中尿酸的含量变化情况，可用以诊断疾病。

[1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 23. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1983.608～615

[2] U S Pat. 4 196 290

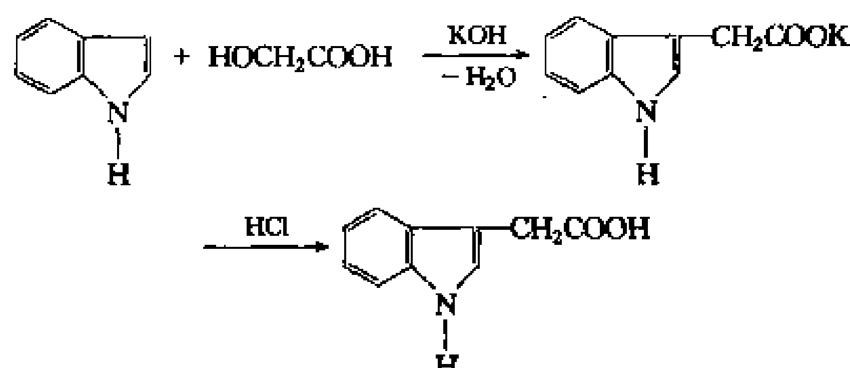
[3] 陈敏为等．有机杂环化合物．北京：高等教育出版社，1990.200

(16) β-吲哚乙酸 β-indoleacetic acid [87-51-4]



$C_{10}H_9NO_2$，相对分子质量 175.18。系统名 3－吲哚乙酸。无色或淡棕色结晶粉末，遇光迅速变红。mp210～218℃。微溶于水与氯仿，溶于丙酮、乙醚，易溶于乙醇。在无机酸作用下迅速胶化。其水溶液能被紫外光所分解，但对普通日光稳定。其钠盐与钾盐较稳定。

用吲哚与乙醇酸的氢氧化钾溶液反应制得[1]：



从吲哚与氯乙酸反应或者吲哚与甲醛、氰化钾反应均可制得 β－吲哚乙酸[2]。

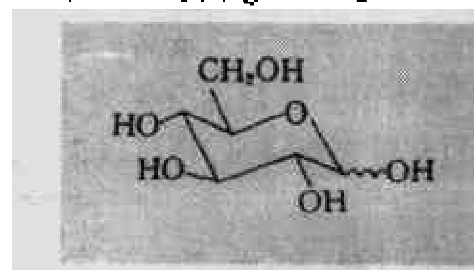
用作植物生长激素，可促进植物生根，提高农作物产量。用于处理甜菜种子，可使块茎产量增加，提高含糖量。亦可促进胡萝卜的生长等。还可用作光化学反应的引发剂，应用于高分子的光化学反应中。

［1］段长强等．现代化学试剂手册：第 1 分册 通用试剂．北京：化学工业出版社，1988.525－526

［2］U S Pat. 3 320 281

（九）碳水化合物

(1) 葡萄糖 glucose [492－62－6]



$C_6H_{12}O_6$，相对分子质量 180.16。即 D－(＋)－葡萄糖；亦称右旋糖。无色晶体。易溶于水，稍溶于乙醇，不溶于乙醚。有两个异头物[1]。在 50℃以下水溶液中重结晶得到的异头物是 α－D－(＋)－葡萄糖，mp 146℃，$[\alpha]_D^{20}$ ＋112°，在水中的溶解度为 10g/100mL 水。在水的沸点附近(98℃)结晶得到的是另一个异头物 β－D－(＋)－葡萄糖[2]，mp150℃，$[\alpha]_D^{20}$ ＋19°，在水中的溶解度也为 10g/100mL 水。任何一种异头物溶于水后其$[\alpha]_D^{20}$都逐渐变成＋52.7°。葡萄糖味甜，其甜度小于果糖与蔗糖，但大于麦芽糖和乳糖，它们的相对甜度为：果糖

150，蔗糖100，葡萄糖75，麦芽糖、乳糖均为30。

葡萄糖广泛存在于植物和动物体中，如水果及植物汁中，以及动物血液、淋巴液和脊髓液等中。

工业上是由淀粉用酸或酶水解制备。如在酶的作用下，淀粉水解成葡萄糖及其异构化产物果糖等的混合物，然后经分离结晶得到高纯度葡萄糖[3,4]。

葡萄糖用途广泛。食品工业中用于制造糖浆、糖果等；医药中用作营养剂，也用于制备维生素C及葡萄糖衍生物；印染等工业中常用作还原剂。

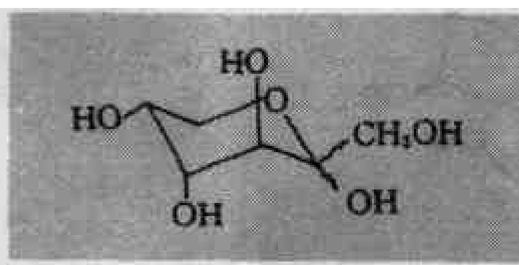
［1］Kjaer A. Acta Chem Scand，1959，13：1713

［2］Pigman W. The Carbohydrates. New York：Academic Press，1957.92

［3］特开昭49－92277

［4］特开昭48－1181

(2) 果糖 fructose ［57－48－7］



$C_6H_{12}O_6$，相对分子质量180.16。即D－(－)－吡喃果糖，亦称左旋糖。无色晶体。mp104℃（分解）。d_4^{20}1.60。易溶于水、吡啶，可溶于乙醇（1g/15mL乙醇），不溶于乙醚。味甜，其甜度是蔗糖的1.5倍，是最甜的一种糖。游离的D－(－)－果糖具有δ－氧环式结构，称为D－(－)－吡喃果糖。它有两个异头物：α－D－吡喃果糖，$[\alpha]_D^{20}$ －21°；β－D－吡喃果糖，$[\alpha]_D^{20}$ －132.2°。而蔗糖中的果糖单元则是D－(－)－呋喃果糖。吡喃果糖和呋喃果糖的水溶液通过少量开链式结构形成五种异构体的动态平衡，$[\alpha]_D^{20}$ －92.4°。

游离D－果糖存在于各种果汁和蜂蜜中。

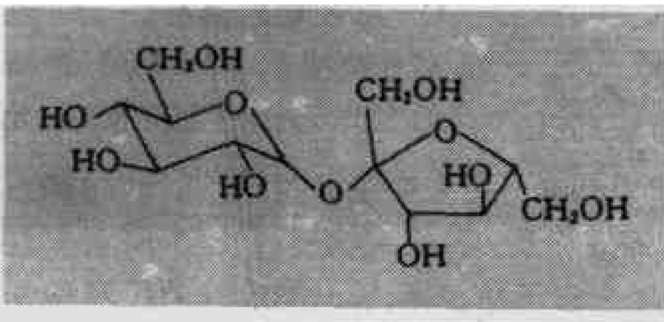
工业上是将含有果糖的多糖体菊粉水解后，经分离提纯得到；近年来逐渐采取先用酶将淀粉水解成"葡萄糖液"经"菌种内固定"将其中的葡萄糖异构化为果糖等的混合物，最后经分离提纯得到果糖[1,2]。

主要用于制造糖果、婴儿饮料及医药。

［1］U S Pat. 3 788 945

［2］特开昭49－92277

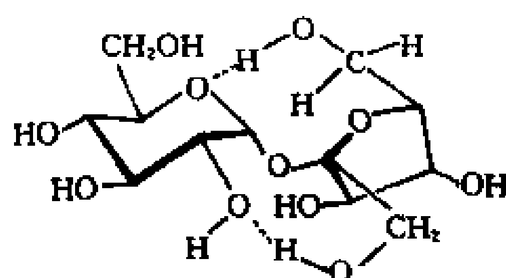
(3) 蔗糖 sucrose ［57－50－1］



$C_{12}H_{22}O_{11}$，相对分子质量342.30。亦称β－D－呋喃果糖基－α－D－吡喃葡萄糖苷，俗称食糖。无色晶体。mp187℃。d_4^{20}1.5879。$[\alpha]_D^{20}$ ＋66.53°。易溶于水、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜，在20℃，30℃，40

℃和50℃时在水中的溶解度分别为66.60%，68.18%，70.01%和72.04%，较难溶于乙醇(1g/170mL乙醇)，不溶于乙醚和苯。味甜，其甜度小于果糖而大于葡萄糖(相对甜度为果糖∶蔗糖∶葡萄糖=1.5∶1∶0.75)[1]。蔗糖具有右旋光性，但在酸或转化酶存在下水解时，由于平衡混合物中有较大左旋光性($[\alpha]_D^{20}-92.4°$)的D-(-)-果糖和较小右旋光性($[\alpha]_D^{20}+52.7°$)的D-(+)-葡萄糖，致使旋光方向改变，$[\alpha]_D^{20}-39.7°$。因此，蔗糖的水解过程叫做转化。生成的D-葡萄糖和D-果糖的混合物叫做转化糖。

Brown和Levy用中子衍射法测定的结果表明，由于分子内氢键的作用蔗糖分子的构象如下：



蔗糖是非还原糖。

蔗糖的生产主要是从含蔗糖植物甘蔗(10%～15%)、甜菜(15%～20%)、甜高粱(10%～18%)等中提取。其方法有压榨法和浸取法。先得到粗糖，然后精制、分离出蔗糖[2]。

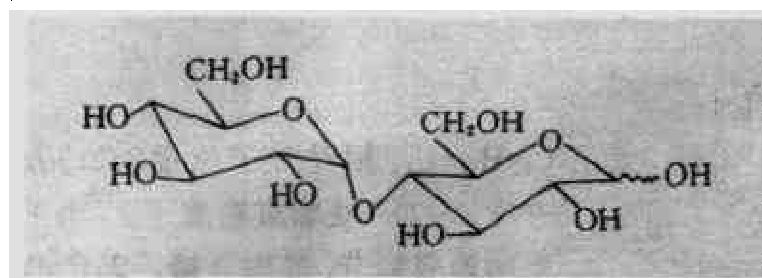
蔗糖除食用外，还用作药物防腐剂、赋形剂，也用于制造柠檬酸和转化糖等。近年来有2%～5%的蔗糖用于合成蔗糖酯[3]。

[1] 张力田．碳水化合物化学．北京：轻工业出版社，1988.272

[2] Jenner M R. Development Food Carbohydrate, 1980, 2:91～124

[3] 王一尘．蔗糖酯的合成与应用．北京：轻工业出版社，1988

(4) **麦芽糖** maltose [6365-53-7]



$C_{12}H_{22}O_{11}$，相对分子质量342.30。亦称4-O-(α-D-吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖苷，俗称饴糖(饴糖的主要成分是麦芽糖)。无色晶体，该晶体由80%α-异头物和20%β-异头物复合组成[1]。mp 160～165℃。d^{17}1.540。普通麦芽糖晶体随α-及β-异头物所占比例不同，其性质略有差异[2]。吸水性强，吸水后含一分子结晶水，mp102～103℃，易溶于

水，微溶于乙醇，不溶于乙醚。味甜，其甜度约为蔗糖的 0.3 倍。具有变旋光现象，$[\alpha]_D^{20}+111.7°\rightarrow+130.4°(c=4, H_2O)$。

与纤维二糖类似，用酸或酶水解得到两分子 D－葡萄糖，不同的是，麦芽糖是由两个 D－葡萄糖单位以 α－1，4－苷键相连[3]。

麦芽糖可由淀粉经部分水解得到，也可用 β－淀粉酶水解淀粉生产[4]。其方法是用大米、甘薯等为原料，煮熟使淀粉糊化，冷却到 75℃左右混入麦芽汁，在 60℃时糖化数小时，过滤得稀糖液，然后经结晶分离得到麦芽糖。

麦芽糖应用广泛，如用作食品、药品的添加剂等。

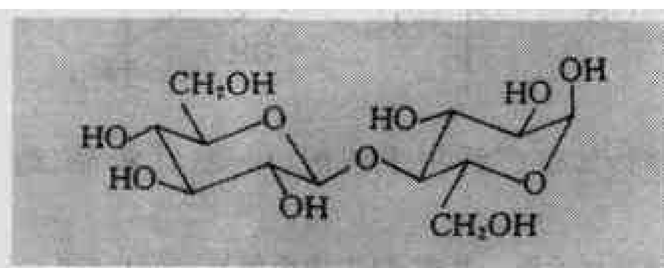
［1］Takusagawa F, et al. Acta Crystallogr B, 1978, 34:213～218

［2］张力田．碳水化合物化学．北京：轻工业出版社，1988.281～282

［3］Smait W. J Am Chem Soc, 1953, 75:1916

［4］Tarelli E. Development Food Carbohydrate, 1980, 2:187～227

(5) 纤维二糖 cellobiose [528－50－7]



$C_{12}H_{22}O_{11}$，相对分子质量 342.30。亦称 4－O－(β－D－吡喃葡萄糖基)－D－吡喃葡萄糖苷。无色晶体。无味。mp252℃(分解)。在水中的溶解度为 12.5%，并随温度升高而升高，在沸水中的溶解度为 66.66%。微溶于乙醇，不溶于乙醚。$[\alpha]_D^{20}+34.6°(c=1, H_2O)$。纤维二糖经水解生成两分子 D－葡萄糖：α－D－(＋)－葡萄糖和 β－D－(＋)－葡萄糖。

纤维二糖是还原糖。与麦芽糖不同，纤维二糖可被苦杏仁酶而不是麦芽糖酶水解，而苦杏仁酶只水解 β－糖苷键，故纤维二糖的结构与麦芽糖不同，它是由两分子 D－葡萄糖以 β－1，4－苷键相连的[1]。

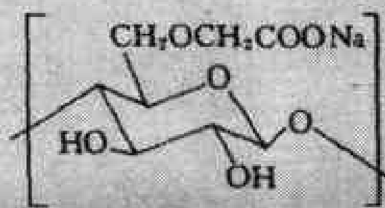
纤维二糖是构成纤维素的结构单元，广泛存在于各种植物中。自然界无游离状态的纤维二糖。制备方法是用乙酸酐在浓硫酸存在下浸泡棉纤维，首先得到(＋)－纤维二糖乙酰化物，然后用氢氧化钾或甲醇钠水解成为(＋)－纤维二糖[2]。

主要用作试剂和造纸行业。

［1］Smait W. J Am Chem Soc, 1953, 75:1916

［2］Blatt A H. Organic Syntheses Coll Vol Ⅱ. N Y: Queens College, Flushing, 1943. 122～126

(6) 羧甲基纤维素钠 carboxymethyl cellulose sodium [9004－32－4]



俗称化学浆糖粉。白色粉末或颗粒，无味，无臭。d_4^{20}1.6。溶液 d 1.0088（c = 2, H_2O）。n_D^{20} 1.515。其溶液对热和光稳定，在高温、低温时粘度不变，遇氯化钠、氯化钙时不发生沉淀，但与溶液 pH 值有关：pH <2 时有固体析出，pH =2～10 稳定存在，pH >10 时粘度迅速降低。羧甲基纤维素钠的溶解性能与纤维素中羟基被羧甲基钠（$-CH_2COONa$）取代的程度有关。若取代度<0.4，可溶于氢氧化钠溶液；若取代度>1.2，可溶于有机溶剂；取代度在0.4～1.2 时可溶于水[1]。

由纤维素经氢氧化钠处理后，与氯乙酸钠反应制得[2]。



大量用作油田钻井泥浆的处理剂[3]，也广泛用于纺织、印染、化妆品、造纸、食品等工业中。

[1] 轻工业部设计院．日用化工理化数据手册．北京：轻工业出版社，1981.589

[2] Keys F, et al. Industrial Chemicals. 4th ed. New York: Wiley - Interscience, 1975. 235～238

[3] 华东石油学院．钻井泥浆．北京：石油工业出版社，1976

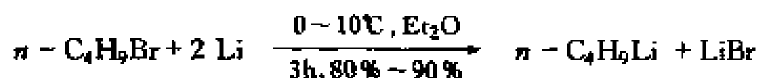
（十）元素有机化合物

(1) 正丁基锂 *n* - butyllithium [109 - 72 - 8]



C_4H_9Li，相对分子质量 64.06。室温下为液体。mp －12℃。bp 80℃/0.01kPa。易燃。溶于戊烷、己烷、环己烷等烃类以及乙醚和其它醚类溶剂。市售者一般是己烷溶液。化学性质与 Grignard 试剂相似，但更活泼。不仅能发生 Grignard 试剂所进行的反应，而且能发生 Grignard 试剂所不能进行的某些反应。但由于较贵，故多用于 Grignard 试剂不能进行的反应。

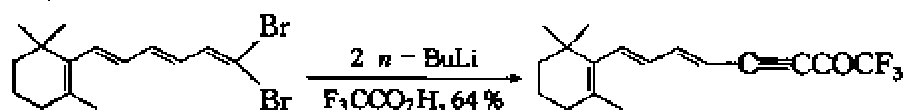
一般由正丁基卤（氯或溴）和锂丝经卤－锂交换制备[1-3]，例如：



$$n-C_4H_9Br + 2\,Li \xrightarrow[3h,\,80\%\sim90\%]{0\sim10^\circ C,\,Et_2O} n-C_4H_9Li + LiBr$$

制备中应避免与水蒸气、二氧化碳、氧气等接触，故反应需在氮气等惰性气体保护下进行，同时反应中不能使用质子溶剂。

主要用作有机强碱和锂化试剂[4]。在有机合成中，可用于 Wittig 反应、Wittig 重排，制备碳烯，合成烯烃，与碳碳重键、羰基化合物、二氧化碳、羧酸及其衍生物、碳氮重键等进行加成，与卤代烃进行取代，以及引发阴离子聚合等，以制备多种类型的有机化合物。例如：



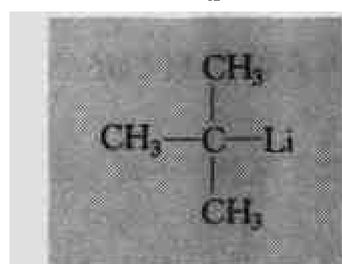
[1] Jones R G, et al. Organic Reactions Vol 6. New York: John Wiley & Sons Inc, 1951. 352

[2] 王葆仁著．有机合成反应　下册．北京：科学出版社，1985. 972～973

[3] Barnes R A, et al. J Am Chem Soc, 1959, 81:4705

[4] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988. 280～281

(2) 叔丁基锂 *t* − butyllithium [594 − 19 − 4]



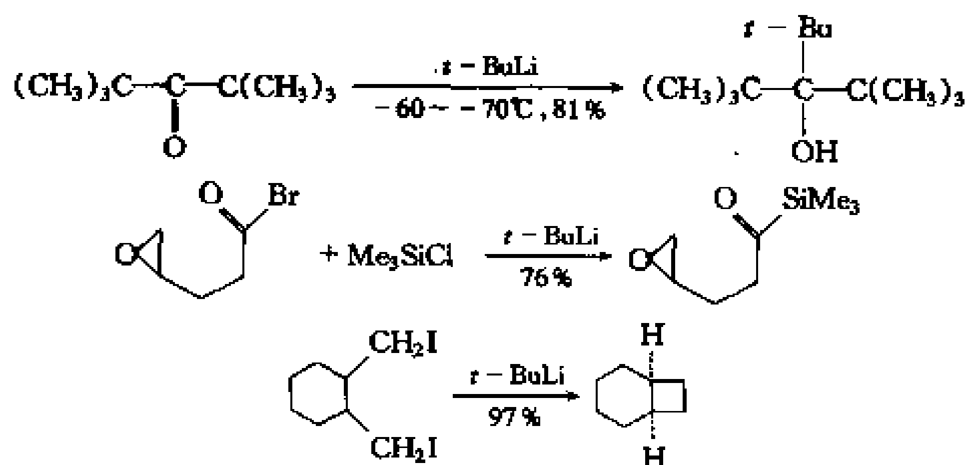
C_4H_9Li，相对分子质量 64.06。白色固体。mp 70℃/0.01kPa(升华)。d_4 0.652。溶于戊烷、乙醚、四氢呋喃和二甘醇二甲醚等。其化学性质与正丁基锂相似，但较后者更活泼一些(见正丁基锂词条)。

一般由叔丁基氯与锂反应制备[1,2]。以乙醚为溶剂于 −35～−40℃反应，产率 75%；以戊烷为溶剂于沸腾下反应，产率 89%。



$$(CH_3)_3CCl + 2\ Li \longrightarrow (CH_3)_3CLi + LiCl$$

主要用作锂化试剂、卤－锂交换试剂、环化试剂和强碱等，以制备多种类型的有机化合物。例如[1,3]：



[1] Fieser L F, et al. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967.96

[2] 王葆仁著．有机合成反应 下册．北京：科学出版社，1985.973

[3] Sundy B P, et al. Name Reactions and Reagent in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988.282～283

(3) 三异丁基铝 aluminium tri－iso－butyl [100－99－2]

$[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$

$C_{12}H_{27}Al$，相对分子质量 198.33。无色液体。mp 6℃。bp212℃，114℃/3.9kPa，86℃/1.3kPa。d_4^{20}0.7876。n1.4494。在空气中强烈发烟或自燃，遇水、醇、酸、氨剧烈反应并发生爆炸。对人体有腐蚀性，能灼烧皮肤，有毒。

由活化铝粉、氢气和异丁烯于 110～120℃ 和 5～6MPa 压力下反应制得[1,2]：







主要用作制备顺丁橡胶和聚烯烃等的催化剂，也可作为高能燃料和还原剂等。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 下册．北京：化学工业出版社，1985.590～592

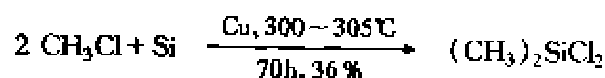
[2] Windholz M. The Merck Index. 10th ed. Rahway: Merck & Co Inc, 1983. 316

(4) 二甲基二氯硅烷 dichlorodimethyl silane [75－78－5]

$(CH_3)_2SiCl_2$

$C_2H_6Cl_2Si$，相对分子质量 129.06。无色液体。mp－16℃。bp70℃，17.2℃/1.3kPa，33.2℃/2.6kPa，51.4℃/5.2kPa。d_4^{27}1.067。n_D^{20} 1.4038(1.4040)。闪点－1℃。与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限为 5.5%～10.4%（体积分数，20℃）。溶于乙醚、二氧六环和乙二醇二甲醚等。遇湿空气即水解放出氯化氢，故具有腐蚀性。

生产方法有间接法（Grignard 试剂法）和直接法两种[1]，但目前均采用后者。即由一氯甲烷与硅粉或硅铜合金在催化剂作用下直接反应制备[2,3]，产率有的高达 80%左右。



此法工艺较简单，成本较低，但产物中含有较多的甲基三氯硅烷和三甲基氯硅烷等，其比例随反应条件不同而异。这种方法也可作为制备甲基三氯硅烷和

三甲基氯硅烷的方法之一。

主要用于生产有机硅高分子化合物——硅油、硅橡胶和硅树脂。

[1] 杨冬麟等编著．有机硅高聚物的特性及其应用．北京：化学工业出版社，1958．51～52

[2] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992．239

[3] 杜作栋等编著．有机硅化学．北京：高等教育出版社，1990．73～74

(5) 三甲基氯硅烷 chlorotrimethylsilane [75－77－4]

$(CH_3)_3SiCl$

C_3H_9ClSi，相对分子质量 108.64。无色易挥发易燃液体。mp －57.7℃（－40℃）。bp57℃。d_4^{20}0.8580，d_{25}^{25}0.854。n_D^{20}1.3885，n_D^{25}1.3893。溶于苯、乙醚和四氯乙烯。遇水释放出氯化氢，故具有腐蚀性。

生产方法与二甲基二氯硅烷相同（见二甲基二氯硅烷词条）。亦可在氯化铝作用下，用四甲基硅烷与乙酰氯反应制备，产率 96.5%[1]：



$$(CH_3)_4Si + CH_3COCl \xrightarrow[\text{冰盐浴，约 2h}]{AlCl_3} (CH_3)_3SiCl + CH_3COCH_3$$

主要用于制备有机硅聚合物及其它一些中间体，还可用作干燥剂和脱水剂等。

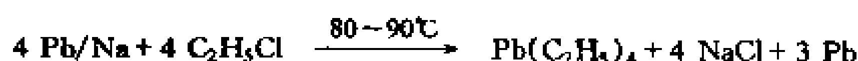
[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992．59～60

(6) 四乙基铅 tetraethyl lead [78－00－2]

$Pb(C_2H_5)_4$

$C_8H_{20}Pb$，相对分子质量 323.45。缩写 TEL。无色可燃液体。bp 200℃（分解），108℃/6.67 kPa，82℃/1.73 kPa。d_4^{20}1.6524。n_D^{20}1.5198。凝固点～－135℃。不溶于水，溶于乙醚、汽油和苯，微溶于乙醇。在常温黑暗处稳定，遇光或热易分解。剧毒！易为皮肤吸收，LD_{50} 12.3mg/kg（家兔，经口），空气中最高允许浓度为 0.01mg/m³。由于四乙基铅的渗透性，蒸气具有脂溶性，侵害皮肤、粘膜、中枢神经系统。

用过量的氯乙烷与铅钠合金反应制得[1～4]：



$$4\ Pb/Na + 4\ C_2H_5Cl \xrightarrow{80\sim90℃} Pb(C_2H_5)_4 + 4\ NaCl + 3\ Pb$$

用作汽油抗震剂，用量约为汽油的 0.1%～0.2%，以提高汽油的辛烷值。产品俗称"乙基液"，其中四乙基铅含量约为 62%，其它则是二溴乙烷、二氯乙烷、染料、稳定剂等复配组分。汽车用乙基液 d_4^{20}1.587，航空汽油用乙基液 d_4^{20}1.755，后者不含二氯乙烷，但二溴乙烷含量加大。由于四乙基铅对人体有显著的中毒作用，70 年代后，各国对汽油的加铅量的限制，使铅抗震剂产量

和消费量明显下降。四乙基铅亦可用于有机合成。

[1] U S Pat. 2 891 977

[2] U S Pat. 2 819 281

[3] 禹茂章主编．世界精细化工手册 续编．北京：化学工业部科学技术情报研究所编辑出版，1986.875～877

[4] 安东新午等编．石油化学工业手册 中册．北京：燃料化学工业部出版社，1970.474

(7) 三苯(基)膦 triphenylphosphine [603－35－0]

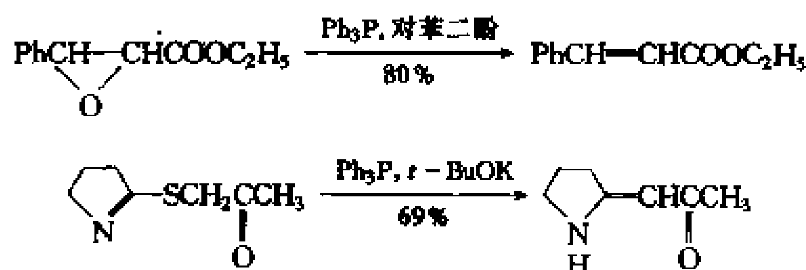


$C_{18}H_{15}P$，相对分子质量262.29。无色片状(乙醚)或棱形晶体。mp79～80℃。bp377℃。d_4^{25}1.194。闪点181℃。几乎不溶于水，微溶于乙醇，溶于氯仿、苯和冰醋酸，易溶于乙醚。

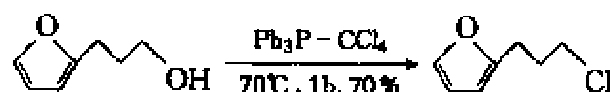
一般由苯基溴化镁和三氯化磷于乙醚溶液中反应制备，产率38%～76%[1,2]：



是重要的有机合成试剂。主要用于制备Wittig试剂，用作脱氧、脱硫、脱溴(氯)的试剂，制备腈、炔烃、醛酮和酮酯等[3]。例如：



另外，三苯膦和四卤化碳(Cl，Br)合用是转变伯和仲醇成为相应的有机卤化物的有效试剂[4,5]。例如：



[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.459～460

[2] 哈特利 F R 著．金属有机化学基础．王从厚译．北京：化学工业出版社，1982.118～119

[3] Fieser L F, et al. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967.1238～1247

[4] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc. 1988. 528～529

[5] Monson R S. Advanced Organic Synthesis. New York: Academic Press Inc, 1971.45～46

(8) 亚磷酸三乙酯 triethyl phosphite [122－52－1]



$C_6H_{15}O_3P$，相对分子质量 166.16。英文名亦称 phosphorous acid triethyl ester。无色液体。bp156℃，51～52℃/1.7 kPa，43～44℃/1.3 kPa。d_4^{20} 0.963。n_D^{20} 1.4133，n_D^{25} 1.4104～1.4106。不溶于水，易溶于乙醇、乙醚。易被水解成亚磷酸二乙酯。

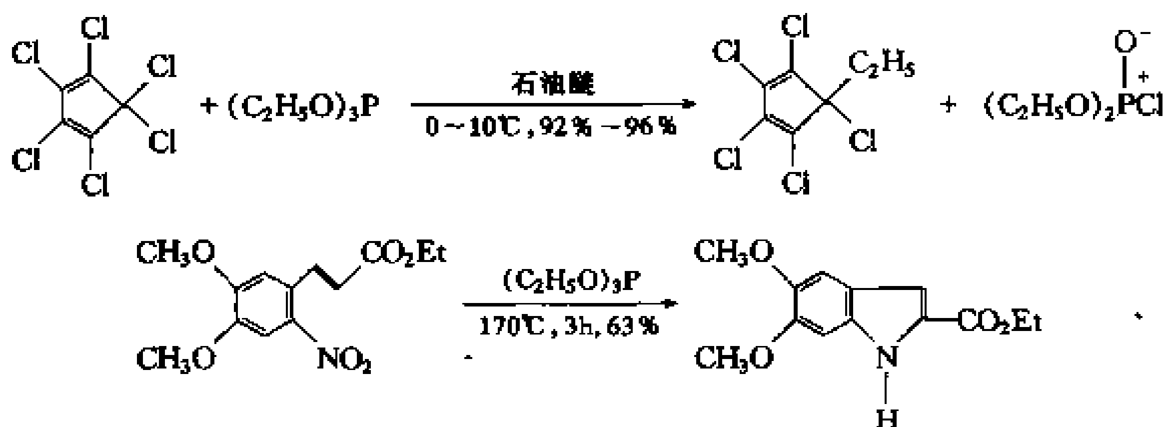
通常由三氯化磷与乙醇在 N，N－二乙基苯胺存在下制备，产率 83%[1]。



亦可用氨代替 N，N－二乙基苯胺进行上述反应，产率 70%～75%[2]：



用作有机试剂和化工原料，主要用于制备改良的 Wittig 试剂，用作脱氧、脱硫和脱氯的试剂，用作还原剂，如还原过氧化氢物和含氮官能团（如 NO_3，NO，N_3 等），作为乙基化剂等[3,4]。例如：



[1] Rabjohn N. Organic Syntheses Coll Vol 4. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963. 955～957

[2] 扬州市农药研究所. 农药工业，1974，2:4

[3] Fieser L F, et al. Reagents for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967.1212～1216

[4] Mundy B P, et al. Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988.518～519

(9) 磷酸三(正)丁酯 tributyl phosphate [126－73－8]

$(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_3PO$ $C_{12}H_{27}O_4P$，相对分子质量 266.32。无色无味液体。mp －79℃。bp 289℃（分解），177～178℃/3.5kPa。d_{25}^{25} 0.976，d_4 0.979。n_D^{20} 1.4240，n_D^{25} 1.4215。闪点 146℃。微溶于水，溶于一般有机溶剂。

由正丁醇和三氯氧磷作用制备，在吡啶存在下，用苯作溶剂，于低温（－5～10℃）加料，然后在沸腾下反应 2h，产率约 80％[1]。



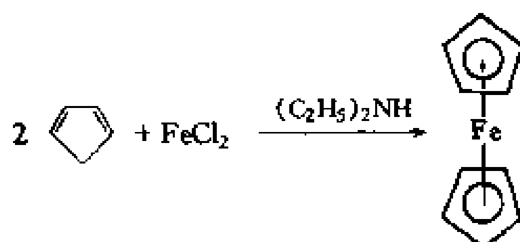
主要用作塑料的增塑剂和稀有金属的萃取剂等。

[1] 樊能廷编著．有机合成事典．北京：北京理工大学出版社，1992.387

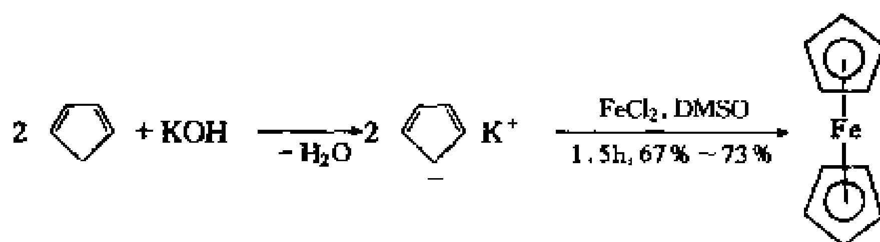
(10) 二茂铁 ferrocene [102－54－5]

$C_{10}H_{10}Fe$，相对分子质量 186.04。亦称二环戊二烯铁。橙黄色针状晶体，有樟脑气味。mp 172～173℃。bp249℃，约在 100℃升华。不溶于水，溶于石油醚、乙醚和苯。溶于稀硝酸和浓硫酸形成有蓝色荧光的深红色溶液。对热、紫外线、空气、酸、碱等都很稳定，如加热至 400℃无变化，但对氧化剂敏感。虽然二茂铁在室温下不被空气氧化，但在溶液中能被空气氧化成二茂铁正离子。二茂铁具有芳香性，是一个典型的非苯芳香族化合物，能发生磺化、酰基化、烷基化等典型的芳香族亲电取代反应。还能与四氰基乙烯、硝基苯形成电荷转移络合物。

实验室和工业上通常是在有机碱如二乙胺存在下，由环戊二烯与氯化亚铁作用制得[1]：



也可由环戊二烯钠[1]或钾[2～4]等与氯化亚铁作用制备：



可用作紫外线吸收剂、火箭燃料的添加剂、汽油的抗震剂、硅树脂和橡胶的熟化剂。若将二茂铁核引入有机硅高分子中，可得到耐高温耐辐射的液体材料。

[1] Rabjohn N. Organic Syntheses Coll Vol 4. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963.473～478

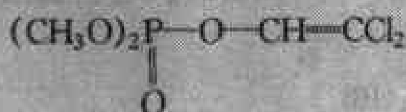
[2] 顾可权等编．半微量有机制备．北京:高等教育出版社,1990.192－197

[3] 哈特利 F R 著．金属有机化学基础．王从厚译．北京:化学工业出版社,1982.112～114

[4] Jolly W L. Inorg Synth, 1968,11:120

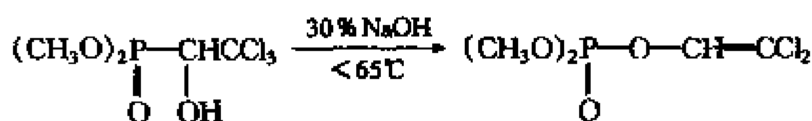
(十一) 农药与植物生长调节剂

(1) 敌敌畏 dichlorvos [62－73－7]

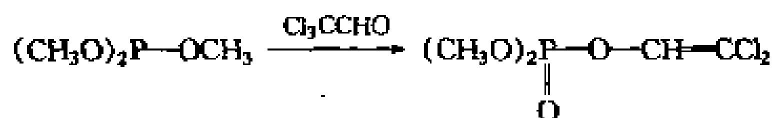


$C_4H_7Cl_2O_4P$，相对分子质量 220.98。无色至琥珀色液体，有芳香气味。不燃。bp140℃/2.67kPa, 88℃/0.40kPa, 74℃/0.13kPa。蒸气压 1.60×10^{-3}kPa(20℃)。挥发性强，挥发度 145mg/m³(20℃)，350mg/m³(30℃)。d_4^{25} 1.4150。n_D^{25}1.4523。溶解度(g/100g 溶剂，室温)为:水 1，甘油 0.5，煤油 2～3。可与多种有机溶剂、气雾剂与助喷剂混溶。热稳定性好。易水解，饱和水溶液的分解速度为 3%(24h，室温)，生成磷酸氢二甲酯与二氯乙醛。在碱性或沸水中，水解加速，一小时可完全水解。对不锈钢、铝、镍与聚四氯乙烯均无腐蚀性，但能侵蚀铁与中碳钢。有毒，LD_{50} 98～136mg/kg(小白鼠，经口)，空气中允许浓度为0.1μg/g。

工业生产方法有两种[1~3]。由敌百虫在苯中经碱性水解制得：



亦可用亚磷酸三甲酯与三氯乙醛反应而得：



是广谱性有机磷杀虫剂。兼有触杀与胃毒作用，具有熏蒸与渗透作用，无残留。可用作家庭与公共卫生的熏蒸剂。对针吸式口器害虫和咀嚼式口器害虫都有效，是防治粮、棉、果树、蔬菜、仓库等方面害虫的重要药剂之一，也是兽

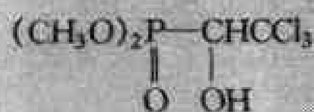
医用驱虫药。在生物化学中用作胆碱酶抑制剂。

[1] Barthel W F, et al. J Am Chem Soc, 1955, 77: 2424

[2] Lorenz W, et al. J Am Chem Soc, 1955, 77: 2554

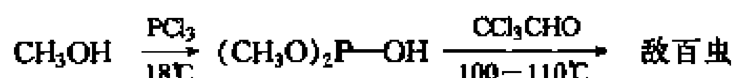
[3] Vevai E J. Pesticides, 1974, 8: 15

(2) 敌百虫 trichlorfon [52－68－6]



$C_4H_8Cl_3O_4P$，相对分子质量 257.44。白色结晶粉末。mp 83～84℃。bp 100℃/13.33Pa。d_4^{20} 1.7300。n_D^{20} 1.3439(10%水溶液)。蒸气压 1.04×10^{-6} kPa(20℃)。溶解度(g/100g 溶剂，25℃)为：水 15.40，乙醚 23.83，氯仿 50.28。溶于乙醇、苯与多数氯代烃，不溶于脂肪烃。室温时稳定，高温或遇碱则分解。对金属有腐蚀作用。在碱性溶液中转化为敌敌畏。低毒，LD_{50} 580mg/kg(小白鼠，经口)。

用甲醇与三氯化磷反应生成亚磷酸二甲酯，再与三氯乙醛反应生成敌百虫[1-3]：



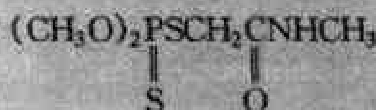
是广谱性有机磷杀虫剂。兼有触杀、胃毒作用，具有渗透性功能。用于防治蝇类、鳞翅目幼虫和家庭害虫(蟑螂等)，并可防治家畜皮肤寄生虫。对农、林、果蔬、畜牧、家庭卫生等方面的害虫，都有良好的防治效果。

[1] U S Pat. 2 701 225

[2] Barthel W F, et al. J Am Chem Soc, 1954, 76: 4186

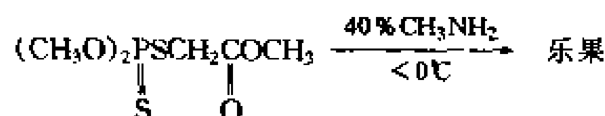
[3] Lorenz W, et al. J Am Chem Soc, 1955, 77: 2554

(3) 乐果 dimethoate [60－51－5]



$C_5H_{12}NO_3$，相对分子质量 229.28。亦称 Rogor。无色晶体。mp 52～52.5℃。d_4^{65} 1.2770。n_D^{65} 1.5334。蒸气压 1.13×10^{-6}kPa(25℃)。水中溶解度为 2.5 g/100g 水(21℃)。能溶于醇、醚、酮、酯、苯与甲苯等，难溶于石油醚和饱和烃。在酸性溶液中稳定，在碱性溶液中迅速分解。对阳光稳定，潮气能引起分解。对人畜毒性较低，LD_{50} 240mg/kg(小白鼠，腹腔注射)。

用 *O*,*O*－二甲基二硫代(乙酸甲酯)磷酸甲酯与 40%一甲胺溶液反应，再用三氯乙烯提取、分离而得[1-3]：



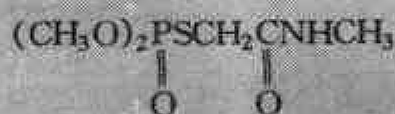
是有机磷杀虫、杀螨剂。有内吸和触杀作用，对多种害虫，特别是刺吸口器害虫，具有很好的防治效果。杀虫范围广，能防治蚜虫、红蜘蛛、潜叶蝇、蓟马、果实蝇、叶蜂、飞虱、叶蝉、介壳虫。能渗入植物体内保持药效一周左右。

[1] U S Pat. 2 996 531

[2] U S Pat. 2 494 283

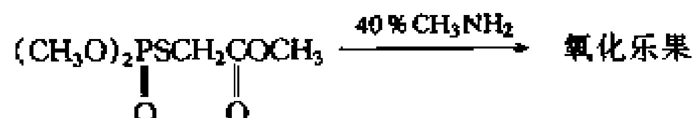
[3] Brit Pat. 791 824

(4) 氧化乐果 omethoate [1113－02－6]



$C_5H_{12}NO_4PS$，相对分子质量 213.20。无色至黄色油状液体。bp135℃（分解），100～110℃/1.3×10^{-4}kPa。d_4^{20} 1.3243。n_D^{20} 1.4987，n_D^{22} 1.4990。蒸气压 3.33×10^{-6}kPa(20℃)。易溶于水、乙醇、丙酮、氯仿与多种烃类，微溶于乙醚，几乎不溶于己烷与石油醚。可被碱水解。在 pH 为 7 时，半衰期 611h(24℃)。口服毒性比乐果高 4～5 倍，但皮肤接触或吸入的毒性较乐果低。

用 *O*，*O*－二甲基硫代（乙酸甲酯）磷酸甲酯与 40% 甲胺溶液反应而得[1,2]：

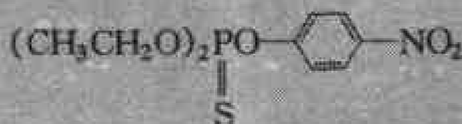


是广效的内吸性有机磷杀虫、杀螨剂。凡乐果能防治的害虫，氧化乐果都能防治，特别是对乐果有抗药性的害虫，其防治效果更佳。还可将氧化乐果乳油直接注射到树干基部处，以保护果树与绿化乔木。药害较小。

[1] Brit Pat. 983 734

[2] U S Pat. 4 183 880

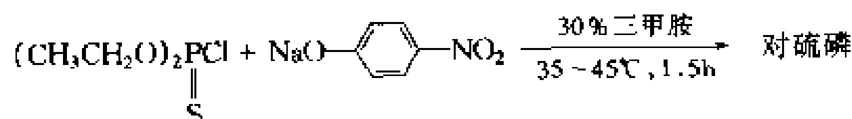
(5) 对硫磷 parathion [56－38－2]



$C_{10}H_{14}NO_5PS$，相对分子质量 291.27。亦称乙基－1605，一六〇五，乙基对硫磷。淡黄色油状液体。mp 6.15℃。bp 375℃，157～162℃/0.08 kPa。d_4^{25} 1.2650。n_D^{25} 1.5370。蒸气压 5.04×10^{-6}kPa(20℃)。几乎不溶于水，微溶于矿物油，可与丙酮、乙醇、苯、二甲苯等混溶。工业品是淡黄色至深棕色油状液体，有蒜味。在正常条件下水解很慢，在碱性介质中水解很快。受热时发生异构化。不燃。对温血动物的毒性高，LD_{50} 6 mg/kg(小白鼠，经口)。

用 *O*，*O*－二乙基硫代磷酰氯在三甲胺催化作用下与对硝基苯酚钠反应

制得[1~3]：



是有机磷杀虫、杀螨剂。兼有触杀、胃毒与熏蒸作用，无内吸性。能防治水稻、棉花、果树、茶叶、蔬菜等作物的病虫害。

[1] Fletcher J H, et al. J Am Chem Soc, 1948, 70: 3943

[2] U S Pat. 1 893 018

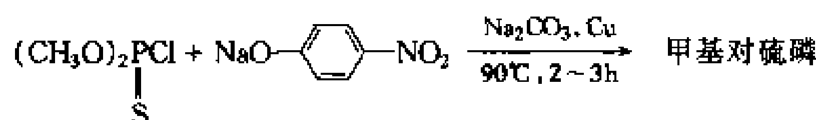
[3] U S Pat. 2 482 063

(6) 甲基对硫磷 methyl parathion [298-00-0]



$C_8H_{10}NO_5PS$，相对分子质量 263.204。亦称甲基-1605。白色结晶粉末。mp 36～36.5 ℃。bp158℃/0.26kPa，154℃/0.13kPa。d_4^{20} 1.3580。n_D^{35} 1.5515。蒸气压 1.29×10^{-6}kPa(20℃)。闪点 41.6℃。几乎不溶于水，微溶于石油醚、矿物油，溶于二氯乙烷、苯、甲苯、二甲苯等。在中性或弱酸性溶液中比较稳定，在碱性溶液中较对硫磷更易水解。在 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液中，半衰期为 272 min (30℃)。在 130～140℃时很快发生异构化。属高毒级农药。

用 *O*，*O*-二甲基硫代磷酰氯与对硝基苯酚钠缩合而得[1~3]：



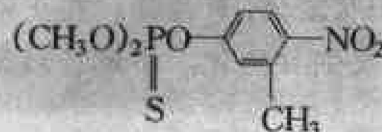
是有机磷杀虫剂。兼有触杀、胃毒与熏蒸作用，无内吸性。防治害虫的范围与对硫磷相似，而对于人畜毒性比对硫磷小 3 倍，使用时更安全。能与多数农药混用。可防治粮、棉、果树等的蚜虫、红蜘蛛、水稻螟虫、稻叶蝉、稻纵卷叶螟、玉米螟、果树食心虫、苹果卷叶蛾等病虫害。

[1] U S Pat. 3 590 104

[2] Hall S A. J Am Chem Soc, 1950, 72: 2768

[3] Hilgetag G. Angew Chem, 1959, 71: 137

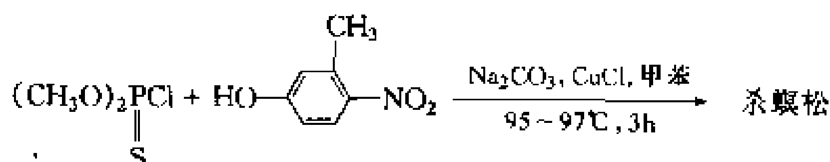
(7) 杀螟松 fenitrothion [122-14-5]



$C_9H_{12}NO_5PS$，相对分子质量 277.25。浅黄色油状液体。bp140～145℃/1.33×10^{-2} kPa (分解)，118℃/6.67×10^{-3} kPa，97℃/5.33×10^{-3} kPa。d_4^{25} 1.3227。n_D^{25} 1.5528。蒸气压 0.80×10^{-3}kPa

(20℃)。不溶于水，溶于甲醇、乙醇、丙酮、苯、氯苯等，溶于植物油。在脂肪烃中溶解度较低。在碱性溶液中易发生水解反应。在 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液中，半衰期为 272 mim (30℃)。蒸馏时发生异构化作用。低毒。

用 *O*,*O* – 二甲基硫代磷酰氯与 3 – 甲基 – 4 – 硝基苯酚在碱性条件下缩合而得[1,2]：

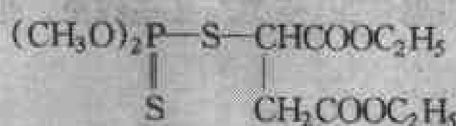


是接触性有机磷杀虫剂。防治稻、粟、穗螟特别有效。亦是选择性杀螨剂，但杀卵活性低。药效和对硫磷相近，但对人畜的毒性大约仅为对硫磷的百分之一，具有高效低毒的特点。

[1] Nishizawa Y. Bull Agric Chem Soc Japan, 1960, 24: 744

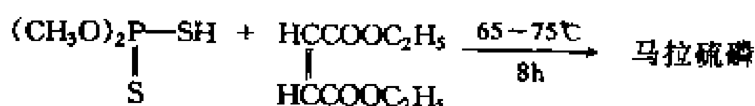
[2] Nishizawa Y. Agric Biol Chem, 1961, 25: 605

(8) 马拉硫磷 malathion [121 – 75 – 5]



$C_{10}H_{19}O_6PS_2$，相对分子质量 330.36。亦称马拉松，杀虫剂 4049。淡黄色油状液体。mp 2.85℃ (– 7℃)。bp156 ~ 157℃/9.33×10^{-2} kPa。d_4^{25} 1.2315。n_D^{25} 1.4985。闪点 > 162.8℃。蒸气压 5.33×10^{-6}kPa (30℃)。工业品为黄褐色油状液体。溶解度(g/100g溶剂，室温)为：水 0.0145，石油醚 35。溶于乙醇、丙酮、苯、植物油、氯仿、四氯化碳。对光稳定，但热稳定性差。在中性介质中稳定，在 pH > 7.0 或 pH < 5.0 时能迅速水解，在 pH = 5.26 的缓冲水溶液中则稳定。当有铁、铝、铜、铅等存在时，能促进分解。对铁有腐蚀性。有毒，LD_{50} 1300mg/kg(小白鼠，经口)，空气中允许浓度为 10mg/m³。

用 *O*,*O* – 二甲基二硫代磷酸酯与顺丁烯二酸二乙酯进行加成反应制得[1,2]：

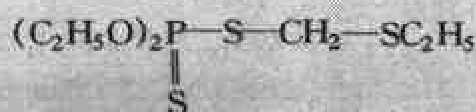


是低毒、低残留的广谱性有机磷杀虫、杀螨剂。非内吸性。能防治棉、粮、果树、蔬菜和仓库等方面的多种虫害。还可用于防治蚊、蝇、家庭害虫、动物体外寄生虫以及人体上的虱子。不能与其它农药混用。

[1] U S Pat. 2 578 652

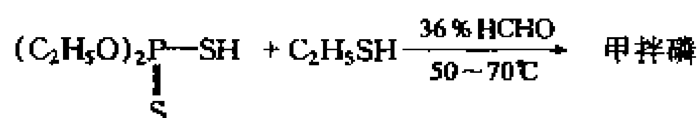
[2] Cassday J T, et al. J Am Chem Soc, 1951, 73: 557

(9) 甲拌磷 phorate [298－02－2]



$C_7H_{17}O_2PS_3$，相对分子质量 260.34。亦称西梅脱或 3911。无色易流动液体。mp＜－15℃。bp118～120℃/0.11kPa。d_4^{25} 1.1670。n_D^{25} 1.5349。蒸气压 1.12×10^{-4} kPa(20℃)。几乎不溶于水，能与乙醇、乙醚、乙酸乙酯、四氯化碳、二氧六环、菜子油互溶。工业品为浅黄色或深褐色液体。在室温稳定，遇潮气或遇碱易分解。对人、畜有剧毒。

用 *O*，*O*－二乙基二硫代磷酸酯和乙硫醇在甲醛水溶液存在时反应而得[1~4]：



是内吸性、触杀性有机磷杀虫、杀螨剂。主要是从根部保护作物，防治棉花、甜菜、萝卜与咖啡等作物的刺吸口器、咀嚼口器害虫、螨类与某些线虫。也可用于玉米、甜菜的土壤杀虫剂。

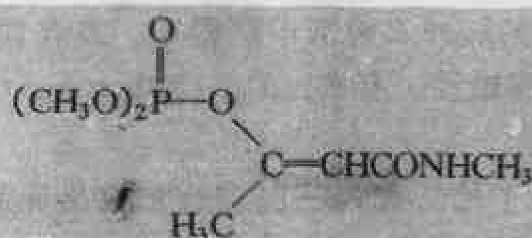
[1] U S Pat. 2 586 655

[2] U S Pat. 2 596 076

[3] U S Pat. 2 970 080

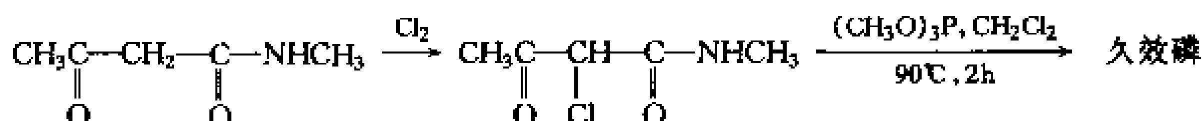
[4] U S Pat. 2 759 010

(10) 久效磷 monocrotophos [2157－98－4]



$C_7H_{14}NO_5P$，相对分子质量 223.16。存在两个异构体。工业品中主要组分是 *E* 式([6923－22－4])，约占 80%，*Z* 式([919－44－8])较少。*E* 式为无色晶体，有微弱酯味。mp54～55℃。n_D^{25} 1.4738。溶于水、乙醇、丙酮，微溶于二甲苯，几乎不溶于己烷、煤油与柴油。在相对分子质量低的一元醇与二元醇中不稳定，在酮和相对分子质量较高的一元醇与二元醇中稳定。在碱性介质中易分解失效。对钢、铁、黄铜有腐蚀性。但不腐蚀玻璃、铝。不能与碱性农药混用。对人畜有剧毒，LD_{50} 16～21mg/kg(大白鼠，经口)。

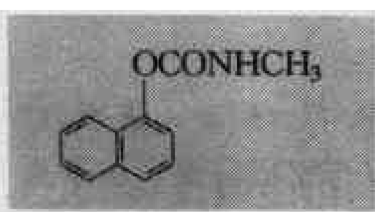
用乙酰乙酰甲胺与氯气反应生成氯代乙酰乙酰甲胺，再与亚磷酸三甲酯反应制得[1]：



是有机磷杀虫剂。兼具内吸与触杀作用、速效功能，对刺吸口器和咀嚼口器害虫均有效。防治害虫范围广泛，包括螨类、叶食性蚲类、红铃虫与其它鳞翅目幼虫。

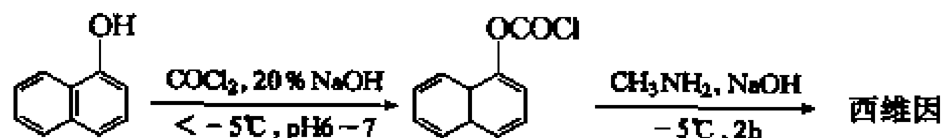
[1] U S Pat. 3 400 177

(11) 西维因 sevin [63－25－2]

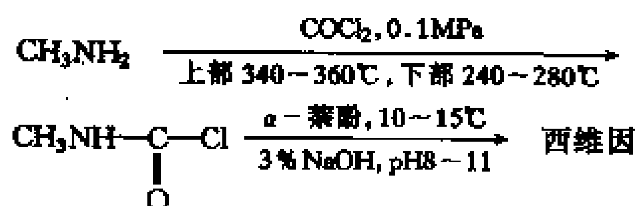


$C_{12}H_{11}NO_2$，相对分子质量 201.22。系统名甲氨基甲酸－1－萘酯，亦称甲萘威(carbaryl)。无色晶体。不燃。mp 142℃。d_{20}^{20} 1.2320。蒸气压＜ 5.3×10^{-6}kPa (25℃)。水中溶解度为 0.012 g/100g 水(30℃)。溶于丙酮、环己酮、*N*，*N*－二甲基甲酰胺、二甲亚砜等。对光、热、酸稳定，遇碱易分解。无腐蚀性。对人畜毒性低，对蜜蜂毒性高，空气中允许浓度 5 mg/m³。

用 α－萘酚在碱性条件下与光气反应后，再与甲胺作用而得[1]：



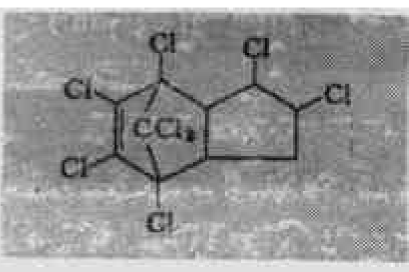
亦可用甲胺与光气作用生成甲氨基甲酰氯，再与 α－萘酚反应而得：



是接触性杀虫剂，兼有内吸收性，属于低毒、广谱性氨基甲酸酯类杀虫剂。可防治果树、蔬菜、棉花等 150 余种作物的百余种害虫。可与大多数农药混用。

[1] U S Pat. 2 903 478

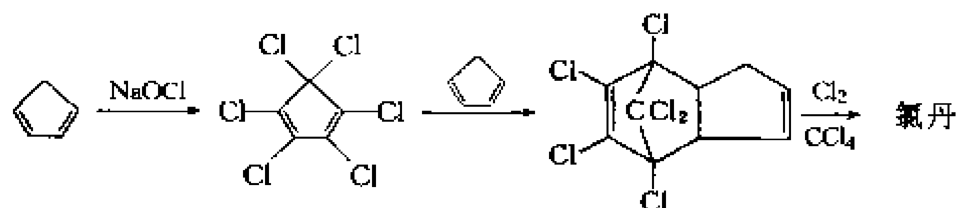
(12) 氯丹 chlordane [57－74－9]



$C_{10}H_6Cl_8$，相对分子质量 409.80。亦称氯化茚，简称 1068。琥珀色粘稠性液体。工业品中含量 60%～75%，含氯量 64%～67%。加热至 49～60℃粘度下降。bp175℃/0.27kPa。d_4^{25} 1.5900～1.6300。n_D^{25} 1.5600～1.5700。不溶于水，溶于脂肪烃与芳香烃，

可与煤油混溶。在碱性环境中易分解。纯品蒸气压 1.30×10^{-6}kPa(25℃)。燃点 210℃(煤油溶剂)。闪点 55.6℃(闭杯),107.2℃(开杯)。在空气中的爆炸极限为 0.7%～5%。有毒,空气中允许浓度 0.5mg/m³。

环戊二烯经氯代后,再和环戊二烯缩合,进而在四氯化碳中通入氯气制得[1,2]:

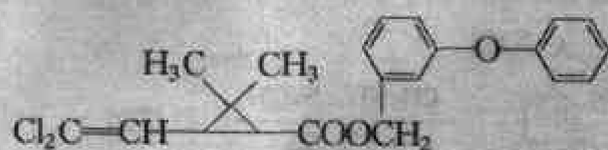


是长残留的胃毒、触杀性杀虫剂,无内吸活性。用作杀虫剂和杀螨剂,对昆虫有触杀、胃毒、熏蒸作用。主要防治地下害虫、白蚁与家庭害虫。在杀虫浓度环境中,对一般植物无害。

[1] Brit Pat. 618 432

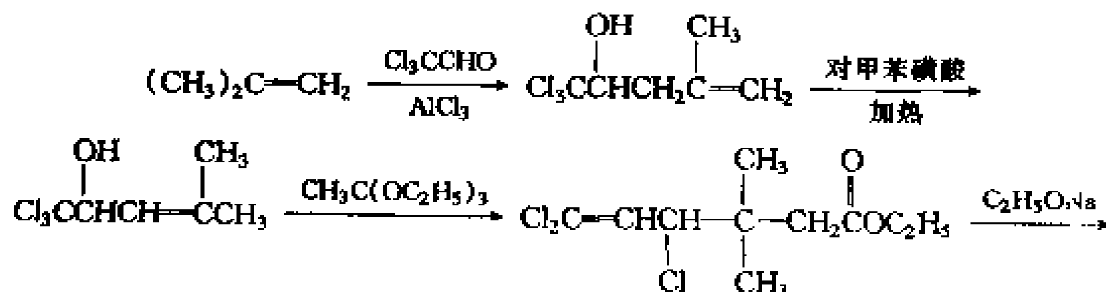
[2] U S Pat. 2 598 561

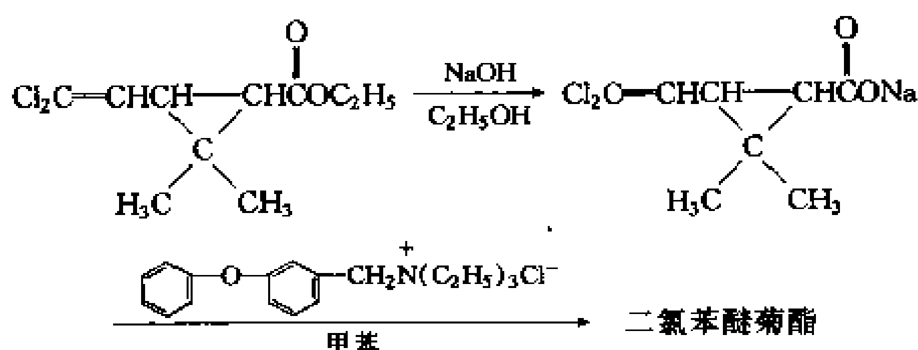
(13) **二氯苯醚菊酯** permethrin [52645－53－1]



$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$,相对分子质量 319.29。亦称氯菊酯,苄氯菊酯。工业品为 60%反式和 40%顺式异构体的混合物。无色晶体或淡黄色粘稠液体。mp35℃。bp220℃/6.67×10^{-3}kPa。d_4^{20} 1.190～1.2720。n_D^{25} 1.5627。蒸气压< 1.333×10^{-7}kPa(50℃)。几乎不溶解于水,溶于乙醇、丙酮、二甲苯等。在酸性介质中稳定,在碱性介质中易分解,光稳定性比早期合成的除虫菊酯高。

用三氯乙醛与异丁烯反应制得 4－甲基－1,1,1－三氯－4－戊烯－2－醇,经转位后得 4－甲基－1,1,1－三氯－3－戊烯－2－醇,再与原乙酸三乙酯缩合重排而得 3,3－二甲基－4,6,6－三氯－5－已烯酸乙酯,进而在乙醇钠作用下环合为 2,2－二甲基－3－(2,2－二氯乙烯基)环丙烷甲酸乙酯,经皂化成钠盐后,与氯化－3－苯氧基苄基三乙铵反应制得[1～3]:





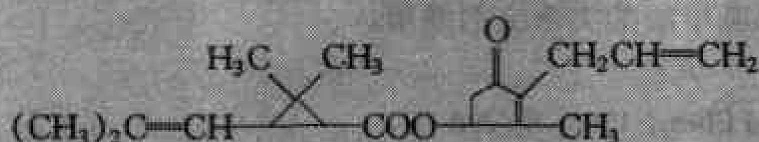
是触杀性杀虫剂。具有高效、低毒的特点，对害虫有强烈的触杀和胃毒作用，并有显著的杀卵和拒食驱避功能。主要用于防治家庭害虫及蔬菜、果树、棉花、茶树等作物的百余种害虫。

[1] Elliott M, et al. Nature, 1973, 246: 169

[2] Ger Pat. 2 437 882

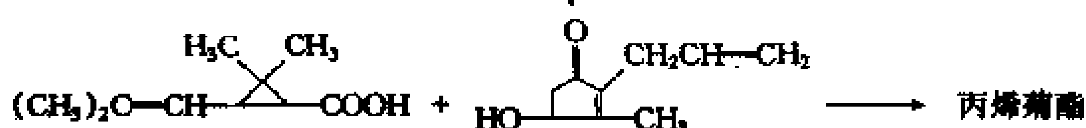
[3] U.S Pat. 4 113 968

(14) 丙烯菊酯 allethrin I [584－79－2]



$C_{19}H_{26}O_3$，相对分子质量302.41。亦称丙烯除虫菊酯。工业品是淡黄色粘稠油状液体，是八个光学活性异构体的混合物。bp160℃，135～138℃/33.30 kPa。d_4^{25} 1.0050，d_{20}^{20} 1.0100。n_D^{20} 1.5040，n_D^{30} 1.5023。不溶于水，溶于乙醇、二氯乙烷、四氯化碳、硝基甲烷、石油醚、煤油。不能与碱性物质混合。受热易挥发。

可通过下列反应合成而得[1～3]：



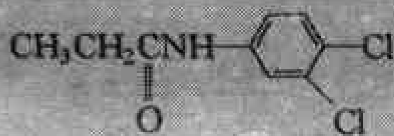
是家用杀虫剂，具有速效、不易产生抗药性、安全性好、不产生残留等特点。可在蚊香、农用杀虫剂中应用，取代 DDT，六六六等高毒性药剂，有利于保护生态环境。

[1] Chen Y L, et al. J Agric Food Chem, 1969, 17: 208

[2] Schechter M S. J Am Chem Soc, 1949, 71: 3165

[3] Sanders H J, et al. Ind Eng Chem, 1954, 46: 414

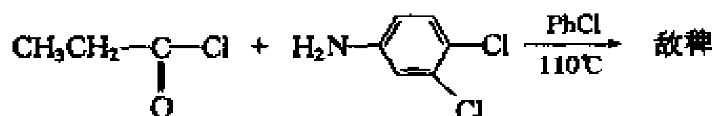
(15) 敌稗 propanil [709－98－8]



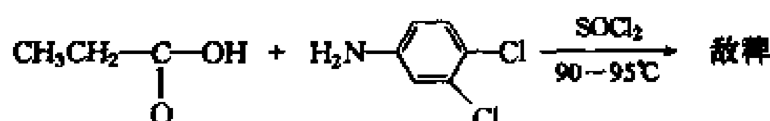
$C_9H_9Cl_2NO$，相对分子质量218.08。无色晶体。mp 92～93℃（工业品为淡棕色固体，mp 88～91℃）。蒸气压 1.20×10^{-5} kPa。溶解度

(g/100g溶剂)为：异佛尔酮(isophorone)60(室温)，乙醇 54(25℃)，水 0.0225(室温)。在乳油中稳定，在酸性与碱性介质中水解为丙酸与 3,4－二氯苯胺。

用丙酰氯与 3,4－二氯苯胺反应而得：



或者用丙酸与 3,4－二氯苯胺反应制得[1,2]：

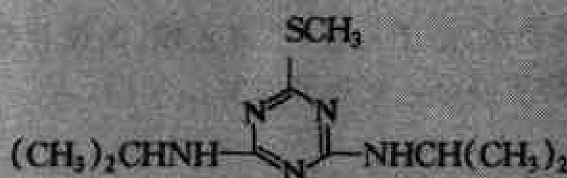


是高效、选择性强、触杀型芽后除草剂，对禾本科多种杂草及双子叶杂草幼苗有很强的触杀作用。主要用于水稻或马铃薯防治稗草，能杀死鸭舌草、野慈菇、水芹、狗尾草、水蓼、牛毛毡、马齿苋等杂草。可与硫酸铵、硝酸铵、尿素等混用，但不能与有机磷、氨基甲酸酯类杀虫剂混用。

[1] Ger Pat. 1 039 779

[2] Huffman A. J Agr Food Chem, 1960, 8: 298

(16) 扑草净 prometryn [7287－19－6]

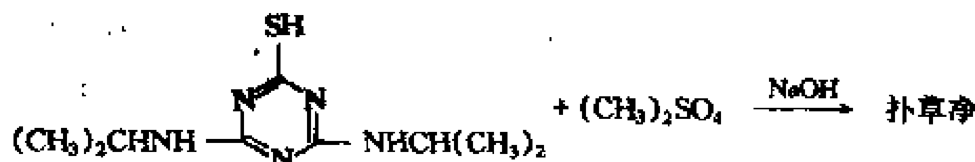


$C_{10}H_{19}N_5S$，相对分子质量 241.35。无色晶体。mp 118～120℃。蒸气压 0.1333×10^{-6}kPa (20℃)。几乎不溶于水，易溶于有机溶剂。在常温时稳定，不燃烧，不爆炸，无腐蚀性。遇酸、碱或提高温度则水解成无除草活性的羟基衍生物。它可氧化成无植物毒性的亚砜与砜。

可通过下列反应制得[1,2]：



或者是：

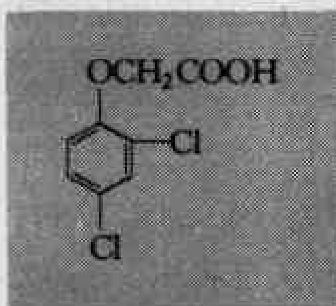


是广谱性除草剂，具有高效、低毒、内吸性特点。常用于土壤处理。用作水稻、棉花、花生、大豆、豌豆、苜蓿、芹菜、洋葱、马铃薯、胡萝卜等作物芽前或芽后防治一年生阔叶杂草和禾本科杂草。能与肥料或其它农药混用。

[1] Brit Pat. 814 948

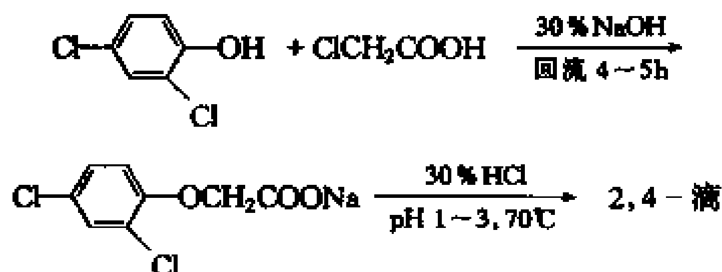
[2] U S Pat. 2 909 420

(17) 2,4-滴 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [94-75-7]

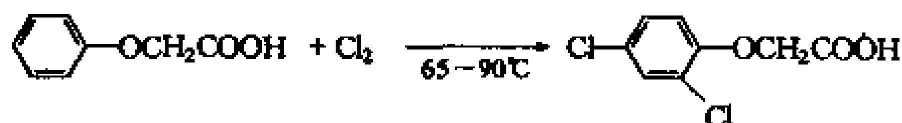


$C_8H_6Cl_2O_3$，相对分子质量 221.04。系统名 2,4-二氯苯氧乙酸，亦称 2,4-D。白色粉末，略带酚的气味。mp141℃(138℃)。bp 160℃/5.3×10^{-2}kPa。几乎不溶于水，溶于乙醇、乙醚和丙酮等。不吸湿。pK_a2.64。有腐蚀性。

用2,4-二氯苯酚与氯乙酸在氢氧化钠存在时反应，生成2,4-滴的钠盐，再酸化可得2,4-滴[1~3]：



亦可将苯氧乙酸氯化而得[1~3]：



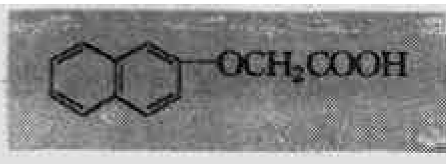
是激素型除草剂。其酯与盐均可用作除草剂。有高度选择性与内吸性。适宜于防除水稻、麦类、玉米、高粱、甘蔗、花生等水、旱地上一年或多年生的杂草，但不能用于棉花、豆类、马铃薯、油菜、瓜类与果园地的除草。在低浓度使用时，可作为植物生长调节剂，减少落果，增大果实，增长柑橘贮存期。

[1] 复旦大学有机化学教研组编．有机化学实验．北京：人民教育出版社，1960．273~274

[2] Brit Pat. 573 476

[3] U S Pat. 2 471 575

(18) β-萘氧乙酸 β-naphthoxyacetic acid [120-23-0]



$C_{12}H_{10}O_3$，相对分子质量 202.21。系统名 2-萘氧乙酸。无色棱柱状晶体。mp156℃。难溶于冷水，稍溶于热水，溶于乙醇、乙醚、醋酸。对哺乳动

物低毒。

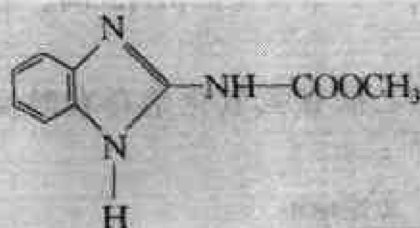
用 β－萘酚与氯乙酸在碱性介质中反应制得[1]：



是植物生长调节剂。能提高菠萝、苹果、草莓、蕃茄等的产量。能调节植物生长状况，防止采前落果，以提高产量。能与杀菌剂混合使用，防治植物病害。

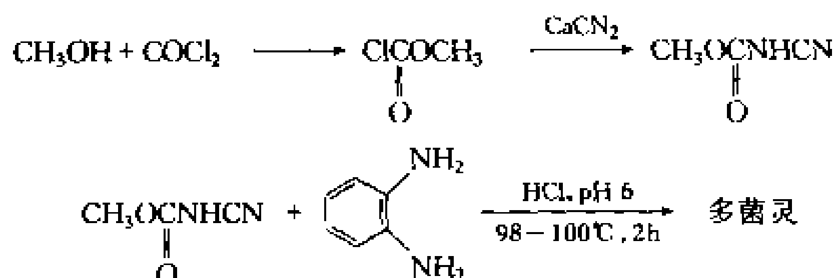
[1] Ingham B, et al. J Chem Soc, 1931: 897

(19) 多菌灵 carbendazim [10605－21－7]



$C_9H_9N_3O_2$，相对分子质量 191.19。亦称苯并咪唑 44，棉萎灵，棉萎丹。浅灰色粉末。mp302～307℃（分解）。几乎不溶于水，微溶于乙醇、丙酮、氯仿和乙酸乙酯，易溶于 N,N－二甲基甲酰胺。在碱性溶液中缓慢分解。与酸生成盐而溶解，如多菌灵乙酸盐、多菌灵盐酸盐等。对人畜低毒。

用甲醇、光气、石灰氮为原料合成氰氨基甲酸甲酯，然后与邻苯二胺缩合而成[1,2]：

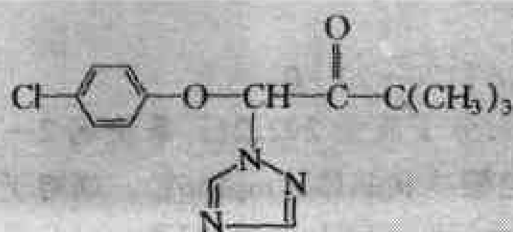


是氨基甲酸酯类杀菌剂，属内吸性杀菌剂。主要用于防治麦类赤霉病、水稻稻瘟病、棉花苗期病及花生倒秧病等。具有使用浓度低，防治效果好，残效长，增产效果显著，对人畜安全等特点。

[1] U S Pat. 3 657 443

[2] U S Pat. 3 010 968

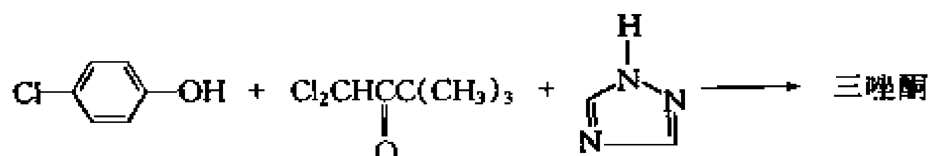
(20) 三唑酮 triadimefon [43121－43－3]



$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$，相对分子质量 293.75。亦称粉锈宁、唑菌酮。无色晶体，有特殊气味。mp 82～83℃。蒸气压＜10^{-10}kPa(20℃)。溶解度(g/100g 溶剂, 20℃)为：水 0.026，异丙醇 20～

40，环己酮 60～120，二氯甲烷 120，甲苯 40～60，石油醚 1。在 0.1 mol/L 硫酸或氢氧化钠溶液中，于 20℃，在 20h 内无分解现象发生。

以对氯苯酚、α，α－二氯频哪酮、1，2，4－三氮唑为原料缩合而成[1,2]：

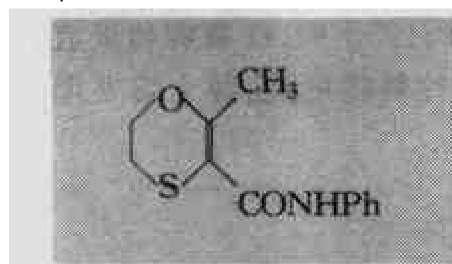


是内吸性杀菌剂，兼有保护与治疗作用。用于防治大麦或小麦条锈病、叶锈病、杆锈病。防治麦类、苹果、瓜类与甜菜的白粉病，大麦裸黑穗病，草地早熟禾条黑粉病，咖啡叶锈病，禾谷类黑穗病，高粱和玉米的丝黑穗病、腥黑穗病、散黑穗病等。低毒杀菌剂，对鱼类、鸟类安全，对蜜蜂与天敌无害。

[1] U S Pat. 3 912 752

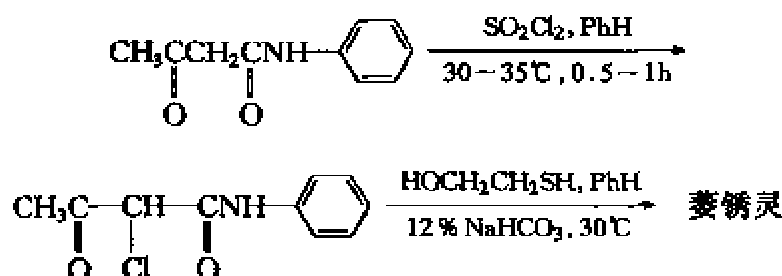
[2] Brit Pat. 1 364 419

(21) 萎锈灵 carboxin [5234－68－4]



$C_{12}H_{13}NO_2S$，相对分子质量 235.31。白色晶体。mp93～95℃（91.5～92.5℃）。其双晶形态 mp98～100℃。溶解度（g/100g 溶剂，25℃）为：水 0.0172，甲醇 31，乙醇 11，丙酮 60，苯 15，二甲亚砜 150。工业品的含量≥97%。对人畜低毒。

用乙酰乙酰苯胺与硫酰氯反应得到 α－氯代乙酰乙酰苯胺，再与巯基乙醇缩合而得[1－4]：



是选择性较强的内吸性杀菌剂。用于谷类种子处理，适用于浸种、闷种或拌种等，以防治黑穗病，亦可用于叶面喷洒防治小麦、豆类、梨等锈病，棉花苗期病害及黄萎病、立枯病，也可作木材防腐剂。对作物具有生长刺激作用。除强酸或强碱性农药外，可与其它农药混用。

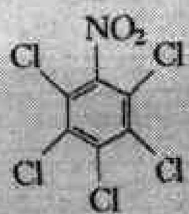
[1] U S Pat. 3 249 499

[2] U S Pat. 3 393 202

[3] U S Pat. 3 454 391

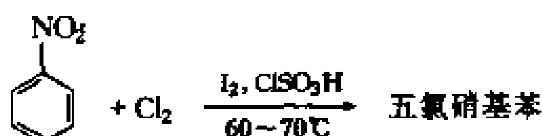
[4] Brit Pat. 1 099 242

(22) **五氯硝基苯** pentachloronitrobenzene [82 - 68 - 8]



$C_6Cl_5NO_2$，相对分子质量 295.34。缩写为 PCNB。无色针状晶体，无臭，无味。mp146℃(144℃)。bp 328℃(略有分解)。d_4^{25} 1.7180。不溶于水，稍溶于乙醇，可溶于丙酮、氯仿、二硫化碳、苯、煤油等。化学性质稳定，对酸、碱、日光和土壤也很稳定。在高温与高湿度环境中，其杀菌药效不稳定。

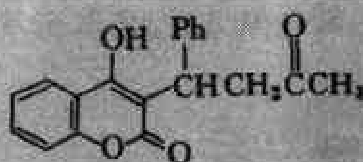
硝基苯在碘催化作用下，在氯磺酸介质中，与氯气反应而得[1]：



对真菌、细菌等多种微生物显示良好的杀菌作用，对土壤菌更佳。对防治麦类秆黑粉病、腥黑穗病，防止棉花苗期病害如立枯病、猝倒病、红腐病和炭疽病，在做种子处理后，均有良好的防治效果。防治马铃薯晚疫，在做土壤处理后，效果好。

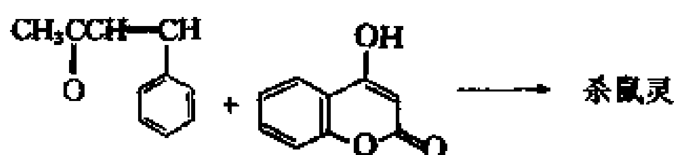
[1] Qvist W, et al. Chem Zentralbl, 1934, 2: 594

(23) **杀鼠灵** wafarin [81 - 81 - 2]



$C_{19}H_{16}O_4$，相对分子质量 308.32。亦称华法令，灭鼠灵。(*S*)型晶体([5543 - 57 - 7]) mp 172～175℃。(±)型([5543 - 56 - 6])是无色、无臭、无味晶体，具有抗凝血功能，mp161℃。不溶于水、苯、环已烷，在甲醇、乙醇、异丙醇与一些油类中有中等程度的溶解度，易溶于丙酮、二氧六环。溶于氢氧化钠溶液中，生成钠盐(其烯醇式有酸性)。其钠盐溶于水，而不溶于有机溶剂。有毒。

用苯亚甲基丙酮与 4 - 羟基香豆素进行 Michael 缩合反应制得[1~3]：



是第一代抗凝血型杀鼠剂，其饵剂对鼠类无忌避作用。目前是杀鼠剂中的主要品种。

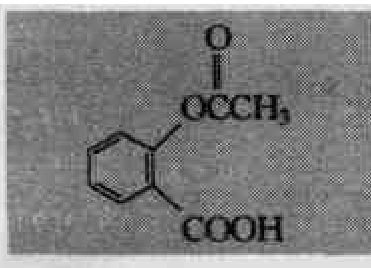
[1] U S Pat. 2 427 578

[2] U S Pat. 2 765 321

[3] U S Pat. 2 777 859

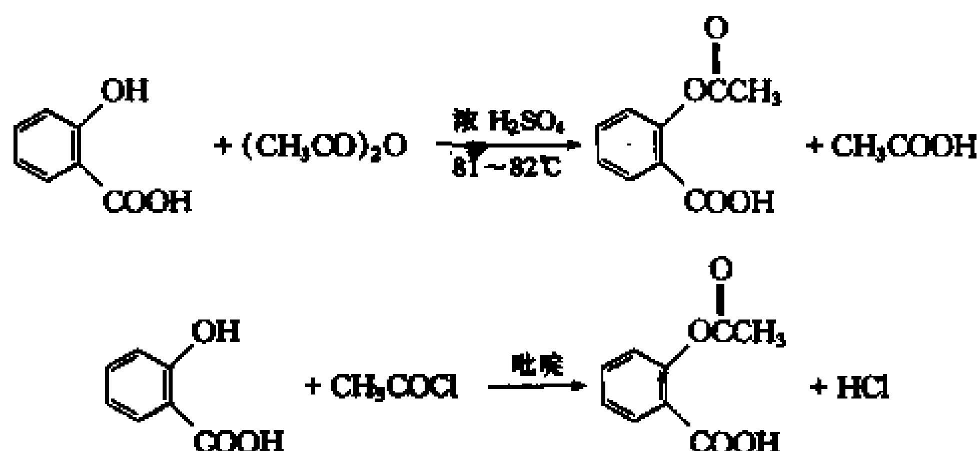
(十二) 医　　药

(1) 阿斯匹林 aspirin [50－78－2]



$C_9H_8O_4$，相对分子质量 180.16。系统名邻乙酰氧基苯甲酸，亦称乙酰水杨酸。无色针状晶体，无臭，微带酸味。mp135℃。微溶于水，溶于乙醇、乙醚和氯仿。遇湿气缓慢水解成水杨酸和乙酸，故应密闭保存。

实验室由水杨酸与乙酐或乙酰氯反应制备[1,2]：



工业上则由水杨酸与乙酸酐作用制备[3]。

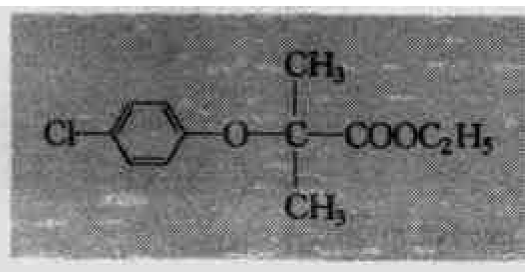
是应用最早、最广和最普通的解热镇痛药和抗风湿药。解热镇痛效果迅速，常用于感冒发烧、头痛、神经痛、急性风湿性关节炎、类风湿性关节炎及牙痛等，常配成复方使用。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册　上卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980．285～287

[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978. 831～832

[3] 章思规主编：精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991．36

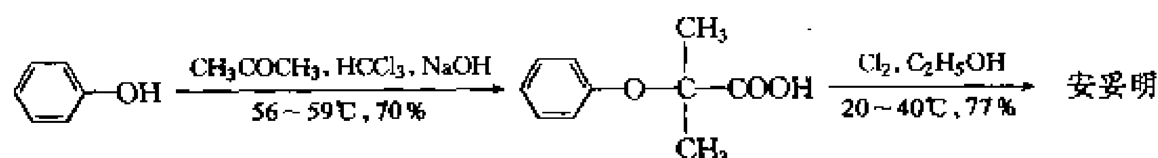
(2) 安妥明 clofibrate [637－07－0]



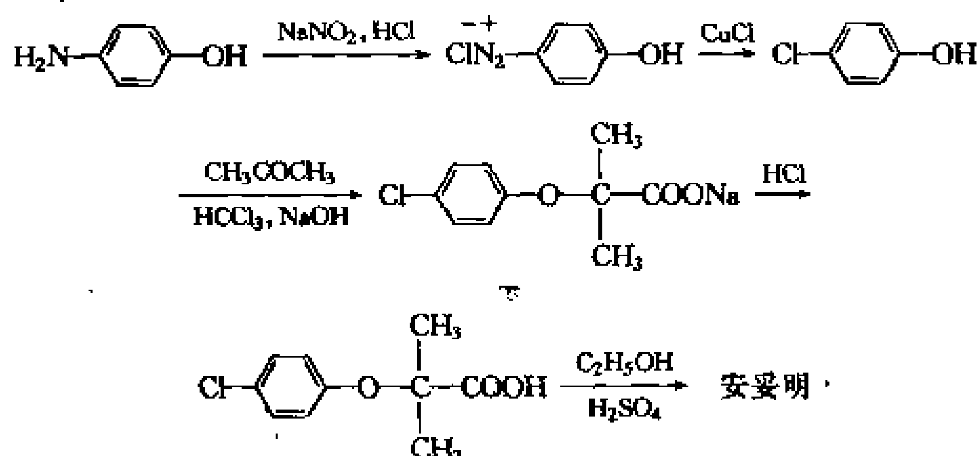
$C_{12}H_{15}ClO_3$，相对分子质量 242.71。系统名 2－甲基－2－(对氯苯氧基)丙酸乙酯，亦称冠心平。无色或微黄色油状液体，味初辛辣后变甜。bp 148～150℃/2.7 kPa。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮或氯仿。遇光颜色

逐渐变深，应避光密闭保存。

由苯酚与丙酮缩合后，再经氯代、酯化合成[1]：



或以对氨基苯酚为原料经重氮化、取代、缩合、水解、酸化和酯化制备[1,2]。

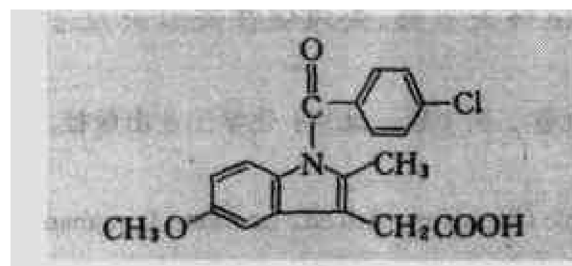


是降血脂药。用于高血脂症及动脉硬化症。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991．533

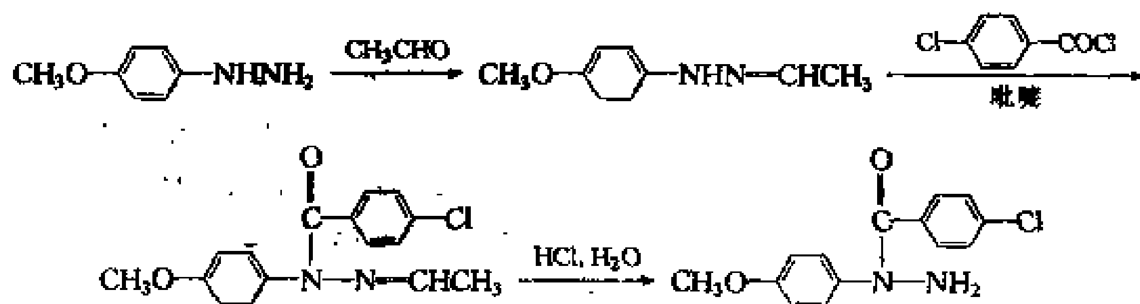
[2] Gilman H, et al. J Am Chem Soc, 1955, 77: 6644

(3) 消炎痛 indomethacin [53-86-1]



$C_{19}H_{16}ClNO_4$，相对分子质量352.81。系统名2-甲基-1-(对氯苯甲酰基)-5-甲氧基-3-吲哚乙酸，亦称吲哚甲阿辛。白色至淡黄色粉末。mp155～162℃。几乎不溶于水，难溶于甲醇、乙醚和丙酮。

由对甲氧基苯肼经下列路线合成[1]，各步收率均在80%以上。





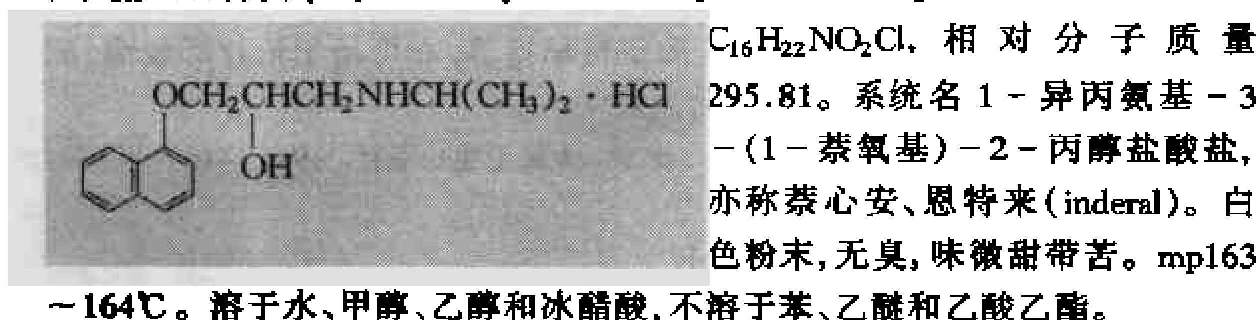
也可由2－甲基－5－甲氧基－3－吲哚乙酸叔丁酯与对氯苯甲酰氯反应制备[2]。

主要用于治疗对水杨酸类药物不易耐受或疗效不显著的风湿性关节炎、强直性脊椎炎、骨关节炎等。也可用于治疗癌症发热或其它不易控制的发热。

［1］卢玉华等编译．药物合成手册．北京：人民卫生出版社，1989．233～234

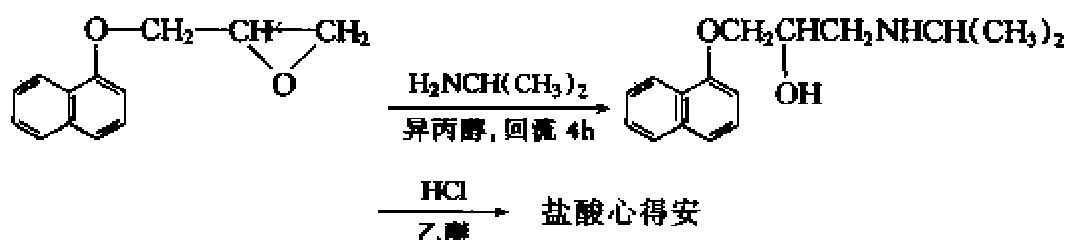
［2］Shen T Y，et al．J Am Chem Soc，1963，85：488

(4) 盐酸心得安 propranolol hydrochloride [3506－09－0]



$C_{16}H_{22}NO_2Cl$，相对分子质量295.81。系统名1－异丙氨基－3－(1－萘氧基)－2－丙醇盐酸盐，亦称萘心安、恩特来(inderal)。白色粉末，无臭，味微甜带苦。mp163～164℃。溶于水、甲醇、乙醇和冰醋酸，不溶于苯、乙醚和乙酸乙酯。

由3－(1－萘氧基)－1,2－环氧丙烷与异丙胺经胺化制得[1~3]：



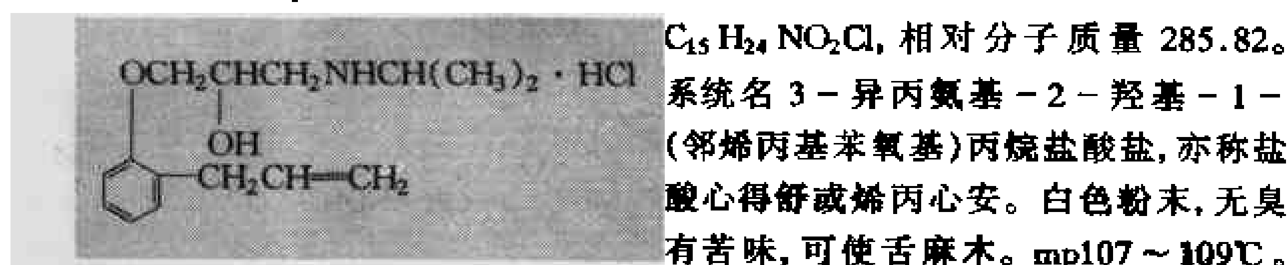
用于治疗心绞痛、窦性心动过速、室上性心动过速，也用于治疗房性或室性早搏。

［1］卢玉华等编译．药物合成手册．北京：人民卫生出版社，1989．420～422

［2］黄天守编译．化学化工药学大辞典．台北市：大学图书公司，1982．887

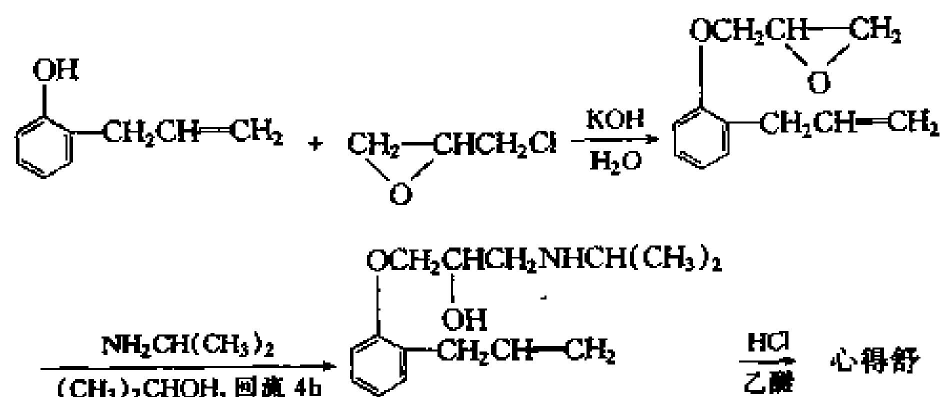
［3］C A．66，462 149(1967)

(5) 心得舒 alprenolol



$C_{15}H_{24}NO_2Cl$，相对分子质量285.82。系统名3－异丙氨基－2－羟基－1－(邻烯丙基苯氧基)丙烷盐酸盐，亦称盐酸心得舒或烯丙心安。白色粉末，无臭有苦味，可使舌麻木。mp107～109℃。易溶于水、乙醇和氯仿，难溶于丙酮，几乎不溶于乙醚。

由邻烯丙基苯酚和环氧氯丙烷经下列路线合成[1,2]：



也可由环氧氯丙烷先和异丙胺反应，然后再和邻烯丙基苯酚反应制备。

用于治疗窦性心动过速、室上性和室性早搏等，亦可用于治疗心绞痛、陈旧性心肌梗塞、轻中度高血压症。

[1] 卢玉华等编译．药物合成手册．北京：人民卫生出版社，1989．416

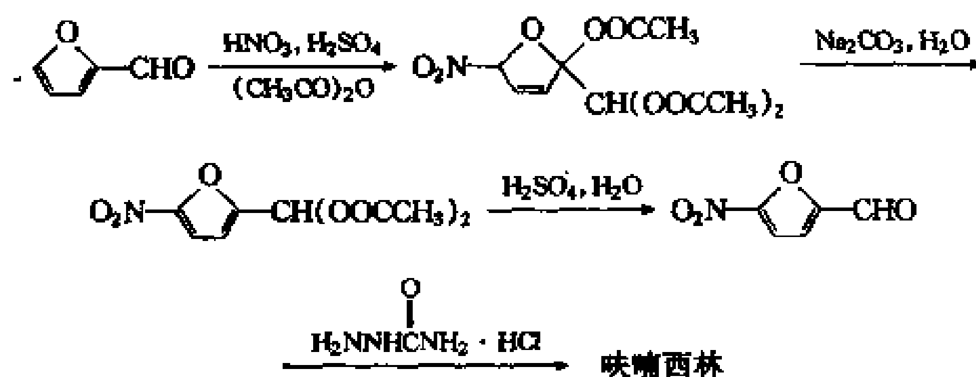
[2] C A．66，46 214 (1967)

(6) 呋喃西林 nitrofural [59－87－0]

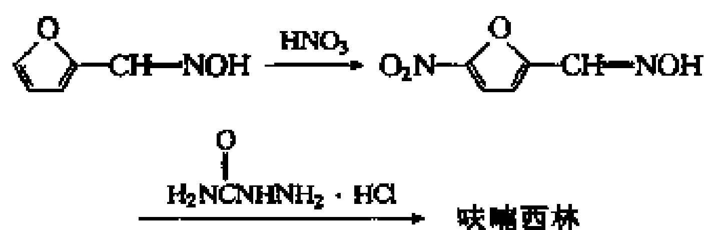


$C_6H_6N_4O_4$，相对分子质量 198.14。系统名 5－硝基－2－呋喃甲醛缩氨基脲，英文名也称 nitrofurazone。浅黄色针状晶体，无臭，味苦。mp236－240℃（分解）。几乎不溶于水、乙醇、乙醚和氯仿。日光下颜色逐渐变深，应避光密封保存。

工业上由糠醛经硝化、酯化、水解和缩合制备[1]：



或由糠醛肟经硝化和缩合制备[2]：

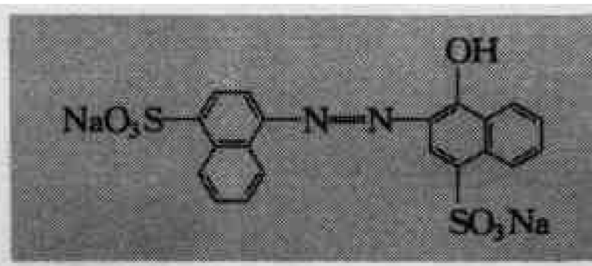


本品口服毒性较大，常用作外科消毒药。抗菌范围广，用以治疗化脓性中耳炎、化脓性结膜炎、泪囊炎、褥疮和伤口感染等。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992．1396
[2] 奚若明主编．中国化工医药产品大全 第1卷．北京：科学出版社，1991．908

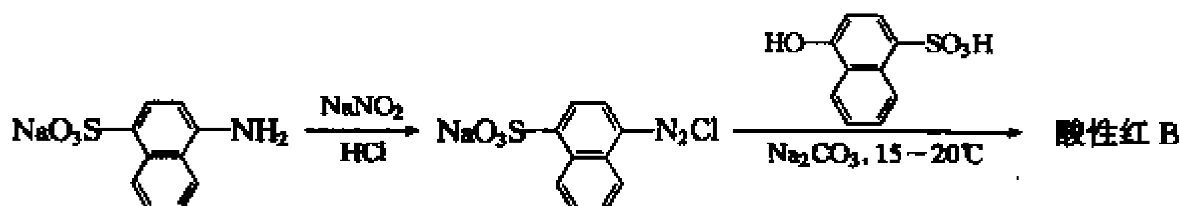
(十三) 染　　料

(1) 酸性红 B acid red B [3567－69－9]



$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$，相对分子质量 502.44。亦称酸性紫红、酸性枣红。染料索引号 C I Acid Red 14 (14720)，C I Food Red 3 (14720)。暗红色粉末。溶于水呈蓝光红色。溶于乙醇呈红色。微溶于丙酮。在浓硫酸中呈紫色，稀释后有品红色沉淀生成。遇浓硝酸呈深红色，后变为红光黄色。水溶液中加入浓盐酸呈红色，若加浓氢氧化钠溶液则显红光橙褐色。

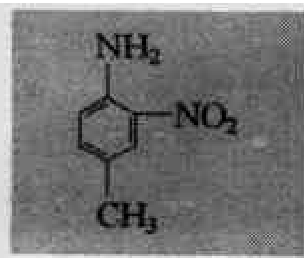
由 1－萘胺－4－磺酸钠经重氮化反应后与 1－萘酚－4－磺酸(NW 酸)在碱性介质中偶合制得[1]：



是一般酸性染料。主要用于羊毛、锦纶的染色，羊毛、蚕丝、锦纶织物的直接印花，还可用于皮革、纸张、木材、电化铝的染色。与酸性湖蓝 A 能拼成酸性媒介深蓝 AGLO。还可以制造色淀和墨水。它的重金属盐可作为有机颜料使用。

[1] Morgan G T, et al. J Chem Soc, 1924, 125: 1734

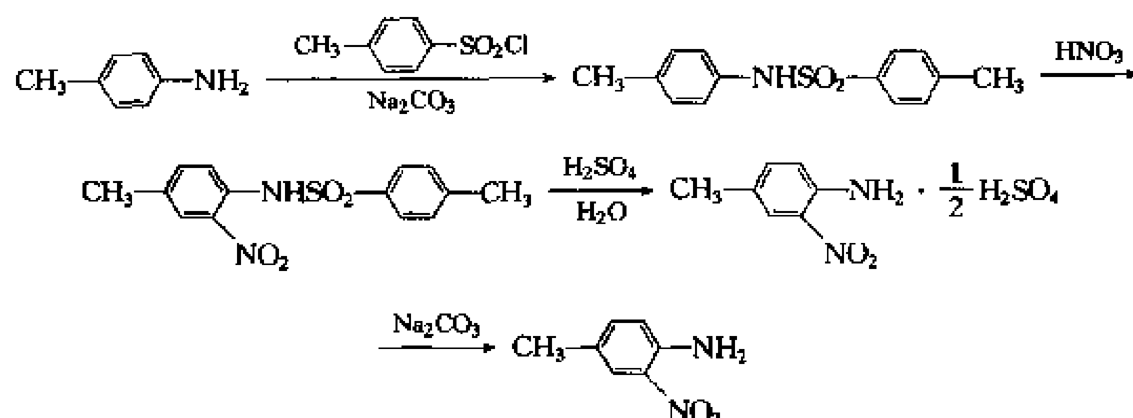
(2) 红色基 GL fast red base GL [89－62－3]



$C_7H_8N_2O_2$，相对分子质量 152.18。系统名 4－甲基－2－硝基苯胺。染料索引号 C I Azoic Diazo Component 8 (37110)。红色片状晶体(乙醇)。mp117℃。pK_b 9.7。闪点 157.2℃。能随水蒸气挥发。难溶于水。溶于乙醇。其盐酸盐晶体 mp170～171℃。

由对甲基苯胺与对甲苯磺酰氯发生酰化反应，然后用硝酸进行硝化，再经

水解脱去磺酰基而得：



亦可用对甲基乙酰苯胺经硝化、水解制得[1~3]。

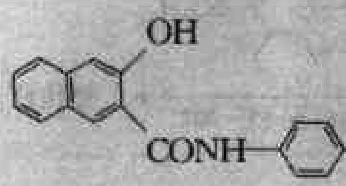
属冰染染料。用于棉、粘胶纤维、蚕丝、锦纶的染色，印花用显色剂。制造一般有机颜料甲苯胺红、甲苯胺紫红、颜料黄 G、大分子黄 GRL、颜料褐红与色淀颜料 4403、耐晒孔雀绿等。

[1] Boyer J H, et al. J Am Chem Soc, 1955, 77: 5688

[2] Addink R, et al. Tetrahedron, 1974, 30: 75

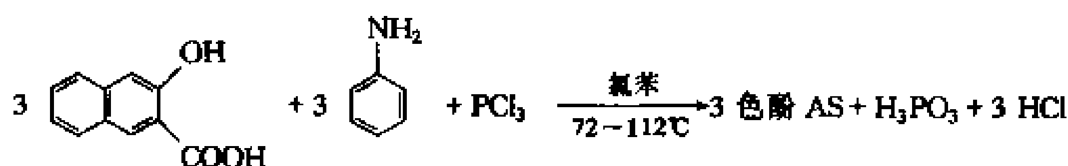
[3] Boachet P, et al. J Heterocyclo Chem, 1978, 15: 625

(3) 色酚 AS naphthol AS [92－77－3]



$C_{17}H_{13}NO_2$，相对分子质量 263.28。亦称纳夫妥 AS。染料索引号 C I Azoic Coupling Component 2 (37505)。米黄色或淡红色粉末。mp247～250℃。溶于热硝基苯，微溶于乙醇，不溶于水。在氢氧化钠溶液中呈黄色。

将 2－羟基－3－萘甲酸和苯胺在氯苯溶液中，以三氯化磷为催化剂缩合而成[1,2]：

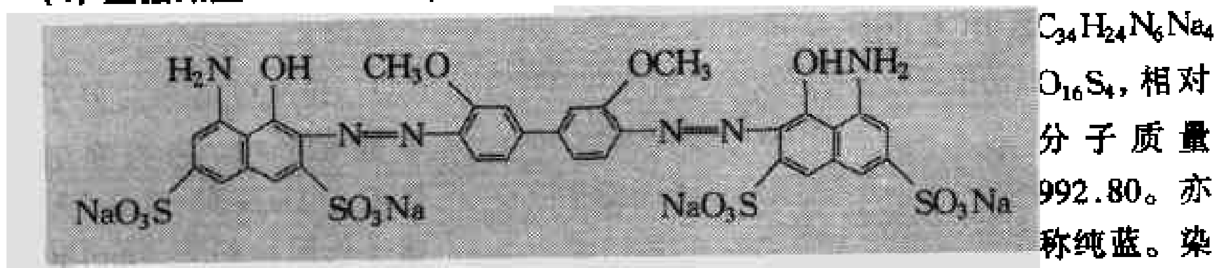


属冰染染料。主要用作棉染色打底剂，也用于维纶、粘胶纤维、蚕丝、二醋酸纤维的染色，棉布印花的打底剂。可制造快色素大红 2G、快色素大红 RH、快色素紫酱 RH、快色素大红 RHN，以及一般有机颜料金光红、大红粉、美术红、深红粉、深红、501 特大红、橡胶颜料红玉 BF 与溶剂颜料 383 油大红。

[1] U S Pat. 1 099 108

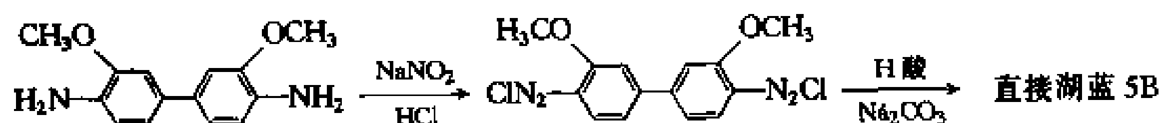
[2] U S Pat. 1 122 564

(4) 直接湖蓝 5B direct sky blue 5B [2429－74－5]



$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{16}S_4$，相对分子质量 992.80。亦称纯蓝。染料索引号 C I Direct Blue 15 (24400)。蓝色粉末。溶于水呈红蓝色。不溶于有机溶剂。其水溶液加入浓盐酸呈红蓝色沉淀；加入浓氢氧化钠溶液呈紫色沉淀。其浓硫酸溶液呈蓝绿色，稀释后呈红蓝色。其硝酸溶液呈红灰色。

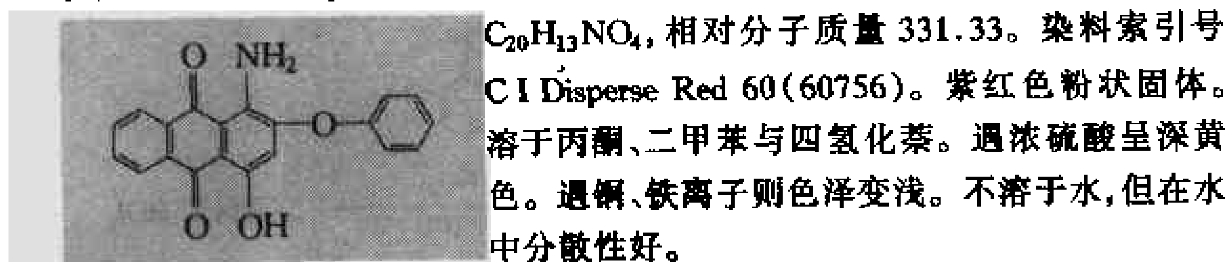
由 3，3′－二甲氧基联苯胺经重氮化反应后，再在碱性条件下与 H 酸偶合而得[1]：



属一般直接染料。主要用在棉和粘胶纤维的染色，棉和粘胶织物的直接印花。此外，在纸浆、生物染色，电影胶片着色与配制油墨中均有应用。

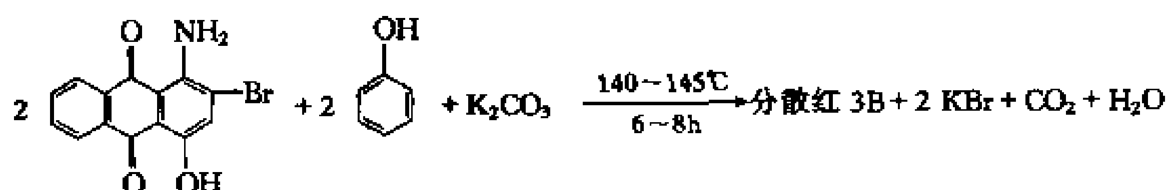
[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991．843

(5) 分散红 3B disperse red 3B



$C_{20}H_{13}NO_4$，相对分子质量 331.33。染料索引号 C I Disperse Red 60(60756)。紫红色粉状固体。溶于丙酮、二甲苯与四氢化萘。遇浓硫酸呈深黄色。遇铜、铁离子则色泽变浅。不溶于水，但在水中分散性好。

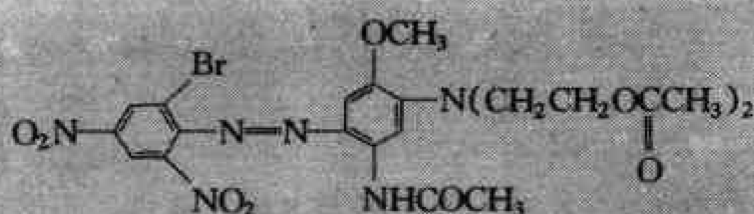
由 1－氨基－4－羟基－2－溴蒽醌与苯酚缩合而得[1]：



是分散染料。主要用于涤纶的染色，醋酸纤维、锦纶与腈纶的染色和印花。还可用于拔染印花浆。可与分散蓝 2BLN、分散黄 RGFL 拼色。可制造分散染料分散红 11、分散红 4BL、分散草绿 G、分散黑 3L、分散黑 4L、分散灰 N。

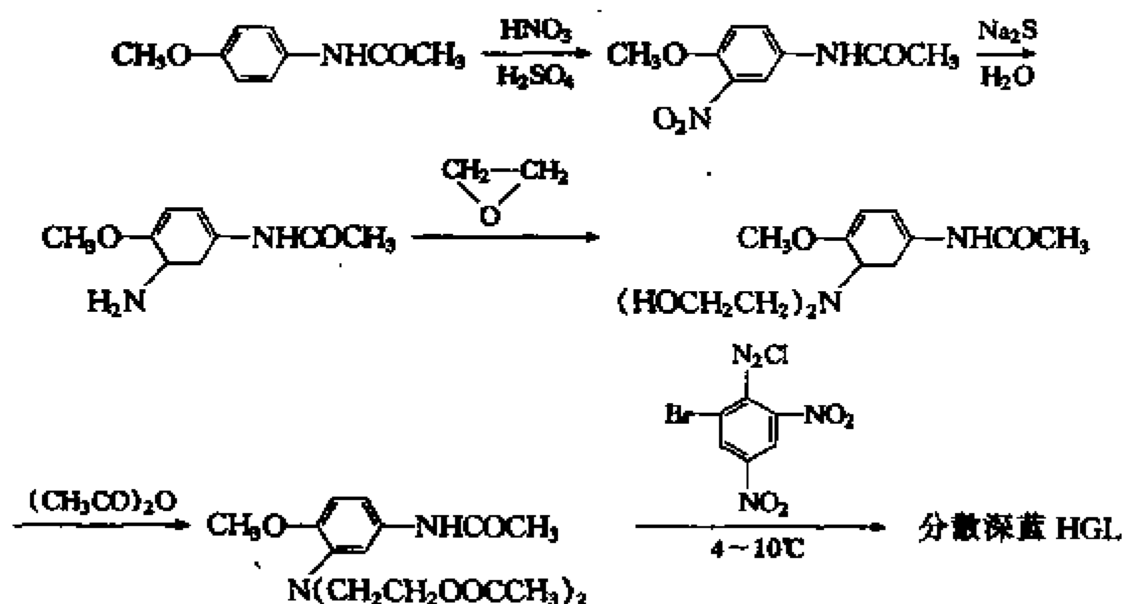
[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册．北京：科学出版社，1991．903～904

(6) 分散深蓝 HGL disperse blue HGL



$C_{23}H_{25}BrN_6O_{10}$，相对分子质量 625.42。染料索引号 C I Disperse Blue 79。蓝褐色固体粉末。mp130～136℃。不溶于水，溶于丙酮。耐晒牢度中等，耐升华牢度高，耐树脂整理，经得起催化剂引起的变色现象。染色时，遇铁色光基本不变，遇铜则色光变化较大。

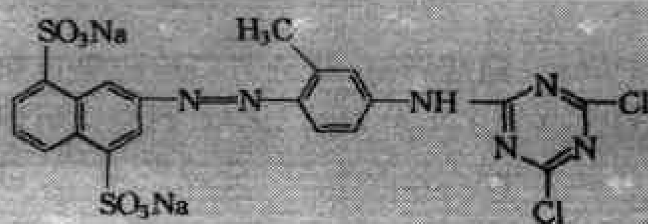
以对甲氧基乙酰苯胺为原料，经硝化、还原、羟乙基化、酯化反应后，再与 2,4－二硝基－6－溴重氮苯盐酸盐进行偶合反应而得[1]：



是分散染料。在深蓝色染料中，本品最为著称。主要用作涤纶、醋酸纤维和锦纶的染色，亦用于拼制深藏青色和黑色等。上色率高，色光鲜艳。

[1] 杨新玮等．分散染料．北京：化学工业出版社，1989．99～100

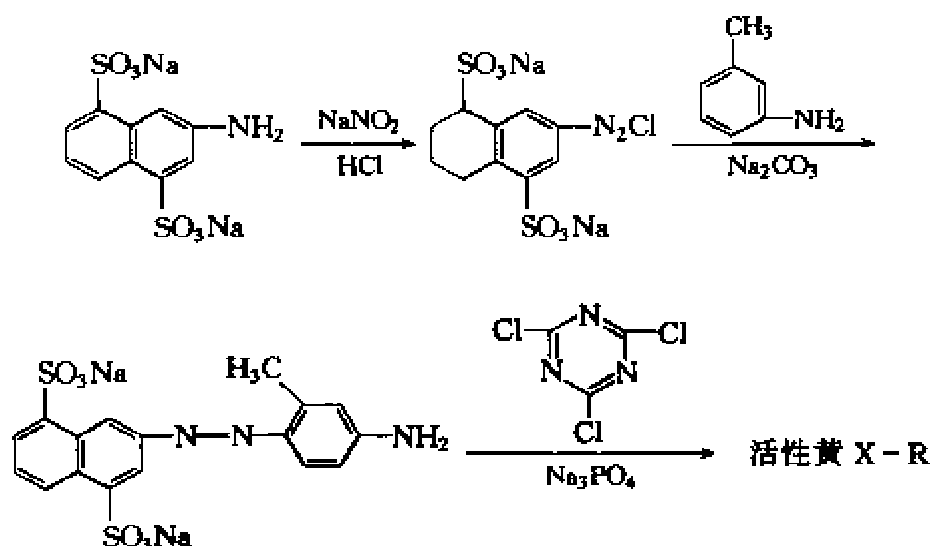
(7) 活性黄 X－R reactive yellow X－R



$C_{20}H_{11}Cl_2N_6Na_2S_2$，相对分子质量 516.35。染料索引号 C I Reactive Yellow 4 (13190)。深黄色粉末。水中溶解度为 4 g/100g水(50℃)。在浓硝酸中

呈紫红色，经水稀释后出现棕黄色沉淀。在浓硫酸中呈深红色，经水稀释后呈黄色沉淀。水溶液呈黄色，加入氢氧化钠溶液后转为橙色，若再加入保险粉并温热则颜色消失，此时再加入过硼酸钠，颜色恢复至原来的色泽。碱性中不易水解，在酸性介质中易水解。

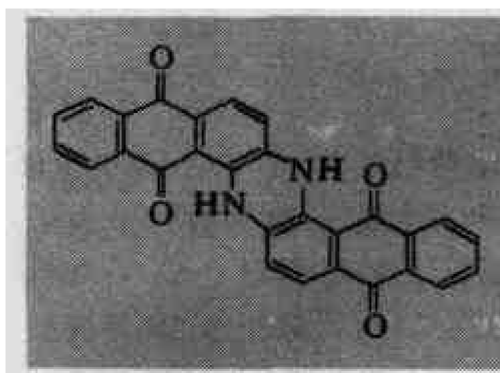
将氨基C酸与亚硝酸钠进行重氮化反应，再加入间甲苯胺进行偶合反应，然后加入三聚氯氰进行缩合而得[1]：



是X型活性染料。主要用于棉、粘胶纤维、锦纶、羊毛的染色和印花。也适于在冰染打底布上印花。

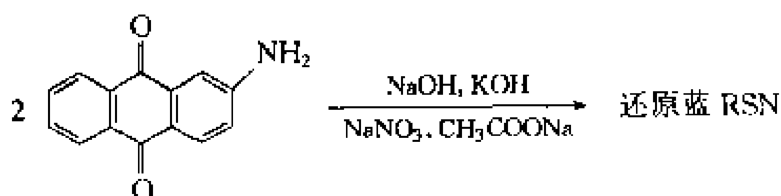
[1] The Society of Dyers and Colourists. Colour Index Vol 4. 3rd ed. Lund Humphries: Bradford and London, 1971. 4048

(8) 还原蓝 RSN reduced blue RSN [81－77－6]



$C_{28}H_{14}N_2O_4$，相对分子质量 442.43。染料索引号 C I Vat Blue 4 (69800)，C I Food Blue (69800)，C I Pigment Blue 60(69800)。深蓝色针状有光泽晶体。微溶于热氯仿、邻氯苯酚与喹啉，在水、乙醇、丙酮、甲苯、二甲苯、乙酸、吡啶中均不溶解。在浓硫酸中呈褐色，稀释时出现蓝色沉淀。在碱性保险粉溶液中呈蓝色，酸化后出现红蓝色。在温度达 470～500℃ 时，分解而不熔化。

将混合碱(氢氧化钠、氢氧化钾的混合物)、硝酸钠、无水醋酸钠一起加入到2－氨基蒽醌中，进行碱熔，然后加入保险粉进行精制，再经悬浮、氧化、提纯等而制得[1～3]：



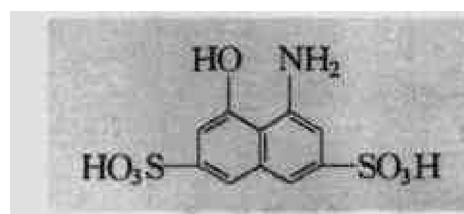
是还原染料。主要用于纤维素纤维的染色和印花，棉织物的直接印花。也可用于拼色，如与还原深蓝 VB、还原深蓝 FSHB 等拼蓝色，与还原棕 BR、橄榄绿 B 拼深灰色等。还用于制造油墨用颜料。

[1] U S Pat. 2 693 469

[2] U S Pat. 2 831 860

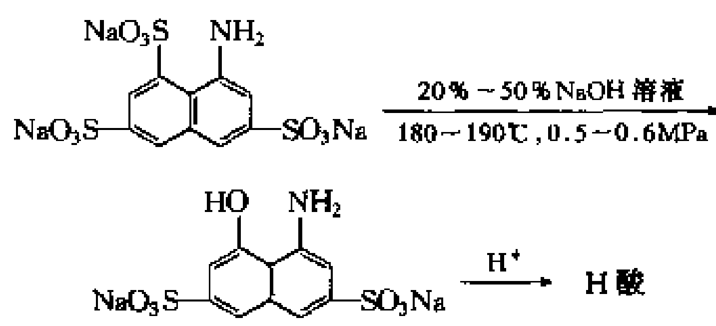
[3] U S Pat. 3 138 612

(9) H 酸 H acid [90－20－0]



$C_{10}H_9NO_7S_2$，相对分子质量 319.31。系统名 1－氨基－8－羟基－3,6－萘二磺酸或 4－氨基－5－羟基－2,7－萘二磺酸。白色至灰色结晶粉末。微溶于水、乙醇、乙醚等。与三氯化铁溶液作用呈棕红色。其酸式盐有带蓝色的红色荧光，加碱后变为红紫色。

由 1－萘胺－3,6,8－三磺酸(Koch 酸)的三钠盐与烧碱浓溶液加热熔融，然后将熔融物溶于水中，再经酸化而得[1~3]：



是染料中间体。用于制造活性艳红 X－G、活性艳红 K－G、活性深蓝 KN－RP、活性红 K－GN、活性红 KD－G 等 50 余种活性染料，制造直接黑 RN、直接耐晒红 4BL 等 30 余种直接染料。还可制造弱酸性 BS 等硫化染料，酸性络合蓝 BN 等酸性络合染料，酸性橙 G 等一般酸性染料，弱酸性红 3B 等弱酸性染料。经加热可制得铬变酸。

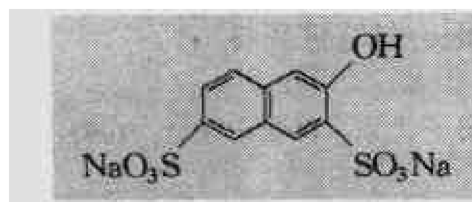
[1] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol.8. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979. 188

[2] U S Pat. 2 875 243

[3] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 中卷．新 1 版．北京：化学工业出版社，

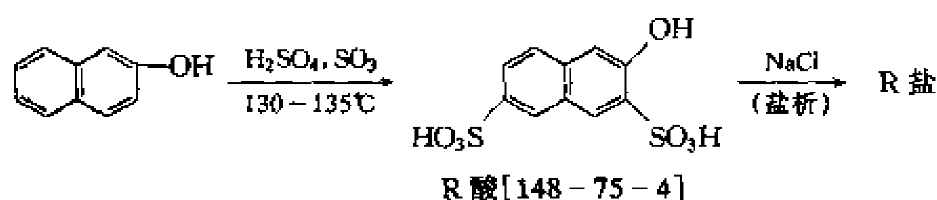
1980. 321～322

(10) R盐 R salt



$C_{10}H_6Na_2O_7S_2$，相对分子质量 348.26。系统名3－羟基－2,7－萘二磺酸二钠盐或2－萘酚－3,6－二磺酸二钠盐。无色有光泽的细丝状结晶体，工业品为灰白色膏状物。易潮解。溶于水、乙醇、乙醚，不溶于苯等。有毒。

用2－萘酚与10%发烟硫酸在130～135℃磺化，再用氯化钠盐析而得[1,2]：

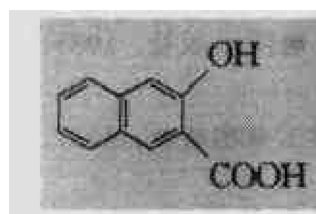


是染料中间体。主要用于制造食用染料(如食用苋莱红)，酸性媒介染料(如酸性媒介红)，KN型活性染料(如活性红 KN－5B、活性红 KN－2R)，一般酸性染料(如酸性枣红、酸性红 GG、酸性大红 RS、酸性苋莱红、酸性红 3B)等。也可用作荧光指示剂，重氮盐与芳香胺试剂。

[1] 韩广甸等编译．有机制备化学手册 上卷．新1版．北京：化学工业出版社，1980．200～202

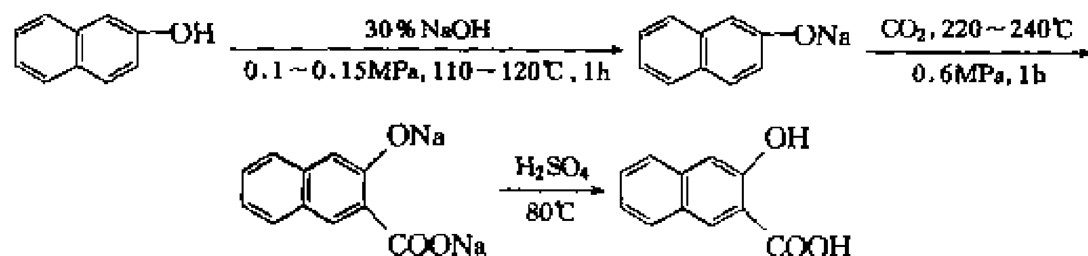
[2] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 8. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980. 180

(11) 3－羟基－2－萘甲酸 3－hydroxy－2－naphthoic acid [92－70－6]



$C_{11}H_8O_3$，相对分子质量 188.18。亦称2,3－酸。黄色斜方晶系片状晶体。mp 222～223℃。不溶于冷水，微溶于热水，溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿等。与碳酸钠反应生成一钠盐与二钠盐。

用2－萘酚与30%氢氧化钠溶液反应生成2－萘酚钠，再与二氧化碳反应，然后酸化制得[1,2]：



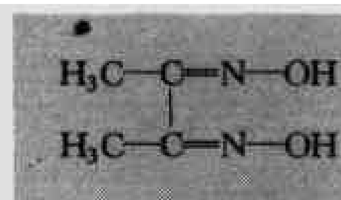
是染料中间体。主要用于合成色酚 AS 及其衍生物，例如色酚 AS－BS、色酚 AS－D、色酚 AS－E、色酚 AS－OL、色酚 AS－PH、色酚 AS－VL 等。还可合成其它色酚如色酚 AS－SW 等。亦用于制造医药与有机颜料。

[1] Ger Pat. 2 449 779

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992．1147～1148

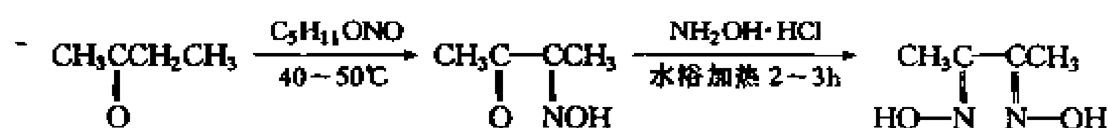
(十四) 分析试剂

(1) 丁二酮二肟 butanedionedioxime [95－45－4]



$C_4H_8N_2O_2$，相对分子质量 116.12。亦称二甲基乙二肟，俗称镍试剂。无色针状晶体。mp238～240℃（伴有分解）。溶于乙醇、乙醚、丙酮和吡啶等，稍溶于水，微溶于氯仿、甲苯和二甲苯。有三种顺反异构体：反式（α 型）、顺式（β 型）和顺反式（γ 型），只有反式结构可与金属离子生成络合物[1]。

甲基乙基酮与亚硝酸戊酯作用可得丁二酮单肟，后者再与羟氨盐酸盐反应则得丁二酮二肟[2,3]：



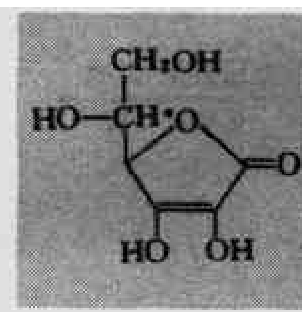
是具有选择性的有机沉淀剂，用于分离和测定镍和钯，特别是镍。亦用于鉴定 Bi^{3+}，Fe^{2+}，Fe^{3+}，Ni^{2+}，Pd^{2+}，Pt^{2+} 和 Tc^{4+} 等金属离子，以及 Co^{2+}，Pd^{2+}，CN^- 等离子的光度测定。还用作螯合萃取剂。

[1] 程广禄等著．有机分析试剂手册．王镇浦等译．北京：地质出版社，1985．264

[2] 张孙玮等著．现代化学试剂手册　第 2 分册．北京：化学工业出版社，1987．414～416

[3] U S Pat 2 732 404 (1956)

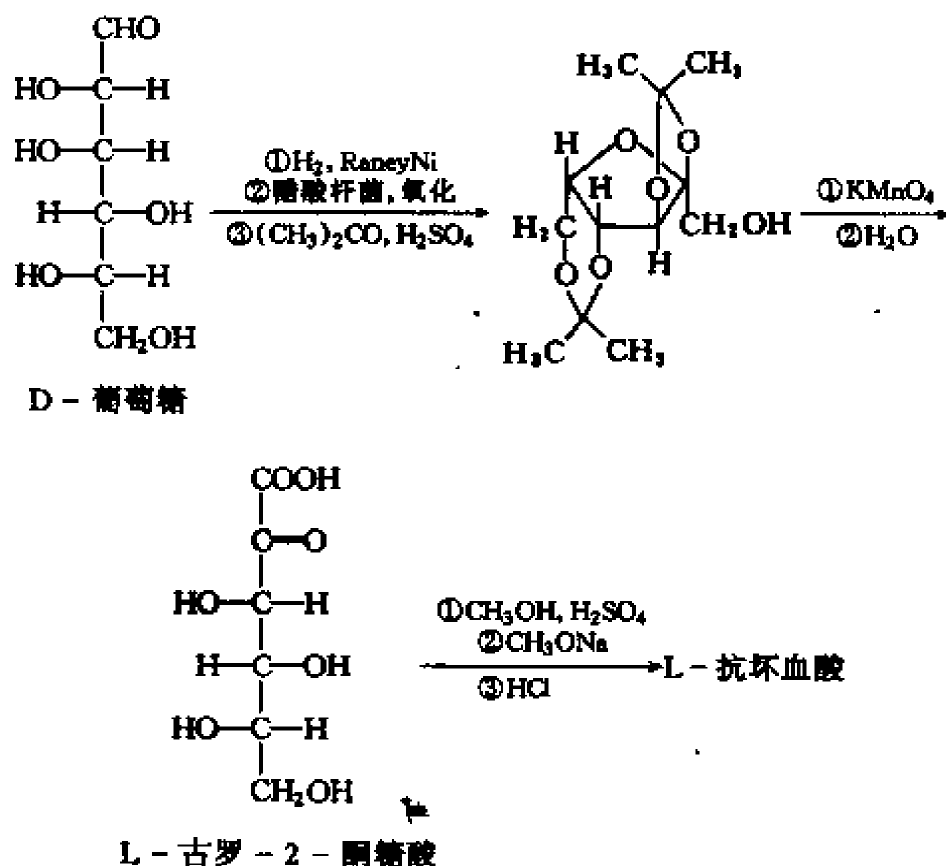
(2) 抗坏血酸 ascorbic acid [50－81－7]



$C_6H_8O_6$，相对分子质量 176.12。又称维生素 C(vitamin C)。无色片状或针状晶体或结晶粉末，味酸。mp 190～192℃（部分分解）。d 1.65。有 D，L 两种对映异构体，只有 L 型有生理功效。$[\alpha]_D^{25}$ + 20.5～21.5°(c = 1，水)。溶于水、乙醇，不溶于乙醚、氯仿、苯、石油醚和油脂。不耐热。纯品干燥时在空气中稳定，非纯品在光照下易被空气氧化，痕迹

量金属离子可加速其氧化。

存在于新鲜蔬菜及某些水果中，在贮存、腌渍或烹调时易被破坏。由于人、猿及豚鼠等少数动物体内没有维生素 C 生物合成时所必需的古罗糖酸内酯氧化酶，所以必须从蔬菜、水果等中摄取[1]。工业上以 D－(＋)－葡萄糖为原料制备，其合成路线是[2,3]：



D－葡萄糖

L－古罗－2－酮糖酸

抗坏血酸能促进人体和动物的各种支持组织及细胞间粘合物的形成，在体内起着传递氧的作用，增强肌体抗病力及解毒作用，治疗缺乏维生素 C 时所引起的坏血病等。在食品工业中用作添加剂。也是分析中常用的有机还原剂及络合掩蔽剂[4]。

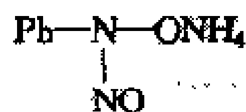
〔1〕精细化学品辞典编辑委员会编．精细化学品辞典．禹茂章等译校．北京：化学工业出版社，1989．962

〔2〕同〔1〕，961

〔3〕Crawford C, et al. Advan Carbohyd Chem, 1980, 37：79～155

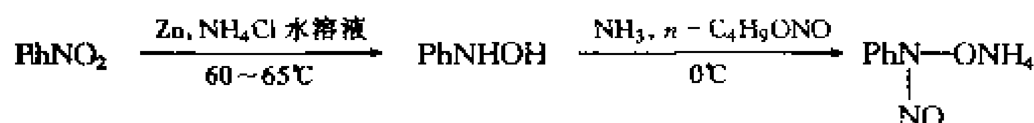
〔4〕张孙玮等编著．有机试剂在分析化学中的应用．北京：科学出版社，1981．132～133

(3) 铜铁试剂 cupferron [135－20－6]

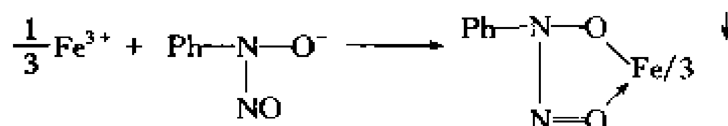


$C_6H_9N_3O_2$，相对分子质量155.16。系统名 N－亚硝基－β－苯胲铵，俗称铜铁灵。白色或淡黄色片状晶体或粉末，微甜。mp163～164℃。30℃以上升华(2.67Pa)。溶于水(25℃为12g/100mL水)和乙醇。在可见光和紫外光照射下，以及在空气中不稳定，贮存时需加入少量碳酸铵并置于棕色瓶中，以防止分解。据报道此物质可能是致癌物[1]。

将硝基苯用锌粉在氯化铵水溶液中还原，得到苯基羟胺，再将后者溶于乙醚中，通入过量氨气，并加入亚硝酸正丁酯，则得铜铁试剂[2~4]。



能与多种金属离子形成稳定的五元环螯合物。例如：



因此，它是常用的有机沉淀剂。可在强酸溶液中定量测定 Fe^{3+} 离子，还可测定 Cu^{2+}，Sn^{4+}，Ti^{4+}，Ga^{3+}，Hf^{4+} 等离子以及钒酸盐(VO_3^-，VO_3^{3-})。当 Fe^{3+}，Cu^{2+} 离子与其它金属离子混在一起时，可用此试剂将它们分离出来。又是 Al^{3+}，Au^{3+}，Be^{2+}，Co^{2+}，La^{3+}，Pu^{4+} 等离子的螯合萃取剂及测定稀土金属离子的掩蔽剂等。

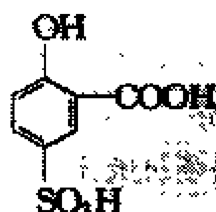
[1] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989. 411

[2] Welcher F J. Organic Analytical Reagents Vol Ⅲ. New York: D Van Nostrand Co Inc, 1949. 177

[3] Kamm M. Org Syn, 1925, 4: 19

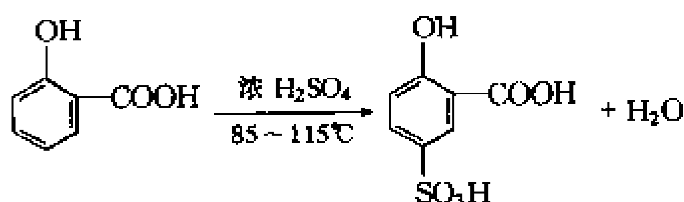
[4] 李中林等．有机试剂合成与应用　第1册．长沙：湖南科学技术出版社，1986. 714～715

(4) 磺基水杨酸 sulfosalicylic acid [97－05－2]



$C_7H_6O_6S$，相对分子质量218.18。系统名2－羟基－5－磺基苯甲酸，亦称5－磺基水杨酸。无色晶体或结晶性粉末，一般含两分子结晶水。含微量铁时为粉红色晶体。mp 120℃，180℃分解。吸湿，有腐蚀性。溶于水、乙醇和乙醚。对皮肤、粘膜有刺激作用。

由水杨酸与浓硫酸磺化制备[1,2]。

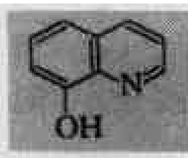


是制造染料、表面活性剂和医药强力霉素的中间体。也可作润滑油添加剂。还用于尿中蛋白及 Fe^{3+} 离子的比色测定。也是 Fe^{3+}, Tl^{3+} 离子络合滴定时的指示剂，以及多种金属离子的络合掩蔽剂等。

[1] C A. 57, 14 994 b (1962)

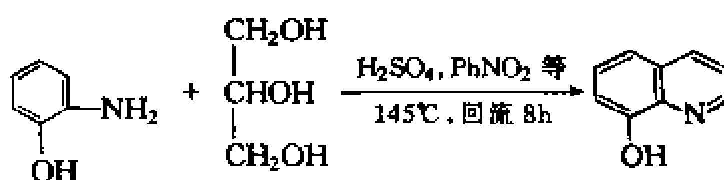
[2] 李中林等．有机试剂合成与应用　第 1 册．长沙：湖南科学技术出版社，1986．45～46

(5) 8－羟基喹啉 8－hydroxyquinoline [148－24－3]



C_9H_7NO，相对分子质量 145.15。亦称喔星(oxine)。无色晶体或粉末，有苯酚气味。mp76℃。bp～267℃，约 32℃/2.67Pa 升华。不溶于水和乙醚，溶于乙醇、丙酮、氯仿和苯。见光变黑，应置于暗处贮存。

以邻氨基苯酚、甘油和浓硫酸等为原料，通过 Skraup 合成法制备[1～3]。



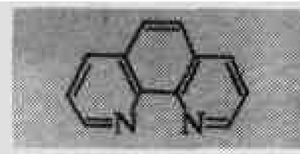
8－羟基喹啉至少能与 50 种金属离子(除一价阳离子外)生成不溶于水的螯合物，是常用的有机沉淀剂。如选择适当的 pH 值和掩蔽剂，可提高试剂的选择性。生成的螯合物易溶于氯仿等，故它又是被广泛使用的螯合萃取剂。此外，还可作金属荧光指示剂。也是一种重要的有机合成中间体，可制备多种药物和防腐剂等。

[1] Welcher J F. Organic Analytical Reagents Vol I. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Co Inc, 1948. 265

[2] 张孙玮等著．现代化学试剂手册　第 2 分册．北京：化学工业出版社，1987．55～56

[3] 顾可权编著．重要有机化学反应．第 2 版．上海：上海科学技术出版社，1989．556～557

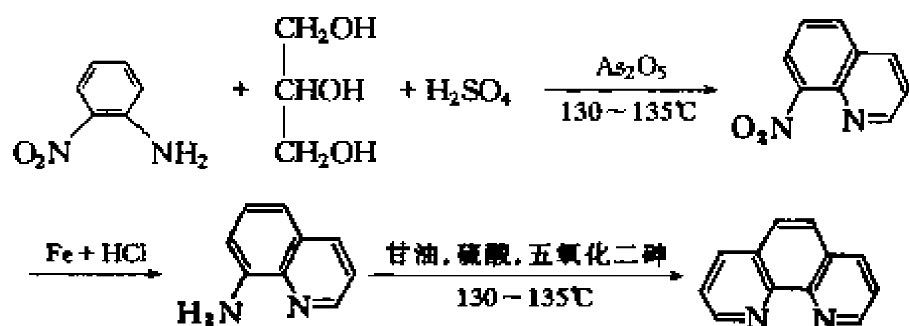
(6) 1,10－菲咯啉 1,10－phenanthroline [66－71－7]



$C_{12}H_8N_2$，相对分子质量 180.20。亦称邻菲咯啉。无色结晶粉末。通常得到的是一水合物，mp 93～94℃。无结晶水物 mp117℃。bp 300℃。室温时，在水、乙醇及苯中的溶解

度(g/L)分别为~3.3，540及~14。不溶于乙醚。蒸馏时不分解。能随水蒸气少量蒸发。

将邻硝基苯胺、甘油、五氧化二砷和硫酸加热可制得8-硝基喹啉，再经还原等反应制得1,10-菲咯啉[1,2]。

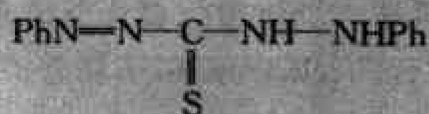


主要用作测定 Fe^{2+} 离子的光度试剂，以及 Cd^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}，Co^{2+} 和 Cu^{2+} 等多种金属离子的络合掩蔽剂。它还可与 Fe^{2+} 阳离子和 Cl^- 或 SO_4^{2-} 阴离子组成离子对亚铁灵(ferroin)即：$[(\text{phen})_3Fe]^{2+}\ 2Cl^-$，是氧化还原滴定指示剂。

[1] Welcher J F. Organic Analytical Reagents Vol Ⅲ. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Co Inc, 1949. 85

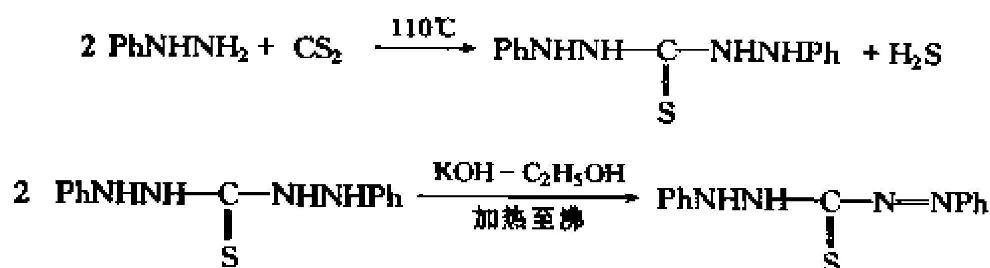
[2] Budavari S, et al. The Merck Index. 11th ed. Rahway N J: Merck & Co Inc, 1989. 1144

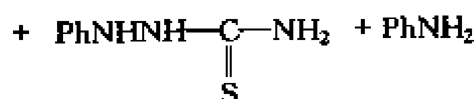
(7) 双硫腙 dithiozone [60-10-6]



$C_{13}H_{12}N_4S$，相对分子质量256.32。亦称二苯基硫代卡巴腙(diphenylthiocarbazone)。有金属光泽的紫黑色结晶粉末。mp 168℃(分解)。在40~123℃(2.67Pa)升华[1]。不溶于水，微溶于乙醇，溶于氯仿、四氯化碳。

使二硫化碳与苯肼反应，生成二苯硫代卡巴肼，然后再与 $KOH-C_2H_5OH$ 溶液一起加热煮沸，则发生氧化还原反应制得[2,3]。





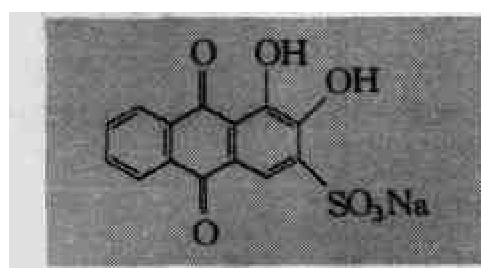
是萃取光度法测定重金属离子如 Ag^{+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} 等的显色剂，显色反应的灵敏度较高。也是 Co^{2+}, Cd^{2+}, Au^{3+}, Bi^{3+}, Sn^{2+} 等离子的螯合萃取剂，如与适当的掩蔽剂配合使用，可显著提高萃取选择性。还可作络合滴定 Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} 等金属离子的指示剂。

[1] Honjo T, et al. Anal Chem, 1978, 50: 1545

[2] Welcher J F. Organic Analytical Reagents Vol Ⅲ. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Co Inc, 1949. 463～464

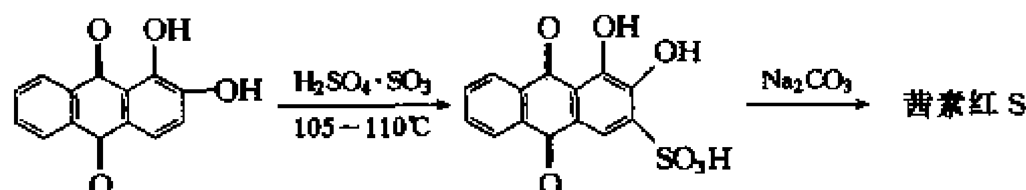
[3] 吉林冶金所，辽宁冶金所编．有机试剂合成．北京：冶金工业出版社，1960. 66

(8) 茜素红 S alizarin red－S [130－22－3]



$C_{14}H_{7}NaO_{7}S$，相对分子质量 342.25。系统名 1,2－二羟基蒽醌－3－磺酸钠，亦称媒染红 3。染料索引号 C I Mordant Red 3(58005)。通常为一水合物，橙黄色结晶粉末。溶于水呈黄色；溶于浓硫酸呈橙色，稀释后为淡黄色。微溶于乙醇和丙酮，不溶于氯仿及苯等。

用 15%～20%发烟硫酸使茜素(1,2－二羟基蒽醌)磺化，再转化为钠盐而得[1,2]。



用于羊毛织物、药品和化妆品的染色。在分析化学中可作鉴定 Al^{3+}, Be^{2+}, Bi^{3+}, Li^{+}, Hg^{2+} 等离子的试剂。同时，是络合滴定 Th^{4+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Y^{3+} 及稀土金属离子的指示剂，也是测定 SO_4^{2-}, Br^{-}, F^{-}, NO_3^{-} 等阴离子的沉淀滴定指示剂。还用作酸碱指示剂，其变色范围是 pH 3.7(黄色)至 5.2(紫色)。

[1] Zittel H E. Anal Chem, 1967, 39: 320

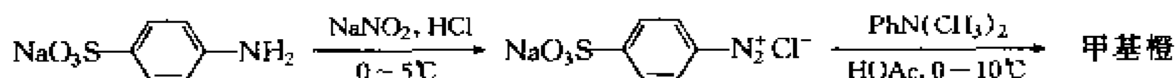
[2] The Society of Dyers and Colourists. Colour Index Vol 4. 3rd ed. Lund Humphries, Bradford, 1971. 4515

(9) 甲基橙 methyl orange [547－58－0]



$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$，相对分子质量 327.33。系统名 4′－二甲氨基偶氮苯－4－磺酸钠，亦称酸性橙 52。染料索引号 C I Acid Orange 52 (13025)。橙黄色粉末或片状晶体。微溶于冷水，室温时 500mL 水约溶解 1g，较易溶于热水，几乎不溶于乙醇等。

对氨基苯磺酸钠重氮化后，与 *N*，*N*－二甲基苯胺偶合而成[1,2]。

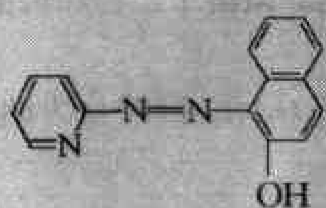


是常用的酸碱指示剂，变色范围 pH 3.1(红色)至 4.4(黄色)，适用于强酸与强碱、弱碱间的滴定。还用于分光光度测定氯、溴和溴离子。并用于生物染色等。

［1］ The Society of Dyers and Colourists. Colour Index Vol 4. 3rd ed . Lund Humphries, Bradford, 1971. 4043

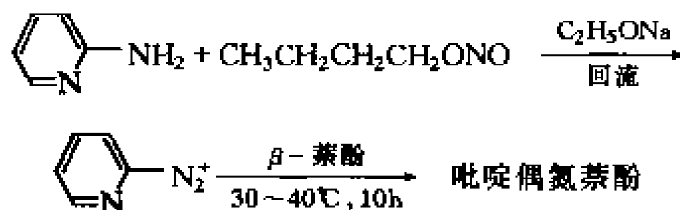
［2］李中林等．有机试剂合成与应用　第 1 册．长沙：湖南科学技术出版社，1986. 499～500

(10) 吡啶偶氮萘酚 pyridylazonaphthol [85－85－8]



$C_{15}H_{11}N_3O$，相对分子质量 249.27。系统名 1－(2－吡啶基偶氮)－2－萘酚，缩写 PAN。橙红色晶体或粉末。mp140～142℃。在 134～140℃/2.67 Pa 时升华。固态时非常稳定，不溶于水，能溶于甲醇、乙醇、苯、乙醚和氯仿。

2－氨基吡啶与亚硝酸正丁酯在乙醇钠或氨基钠存在下作用可得重氮盐，后者再与 2－萘酚在乙醇中偶合即得[1－3]。



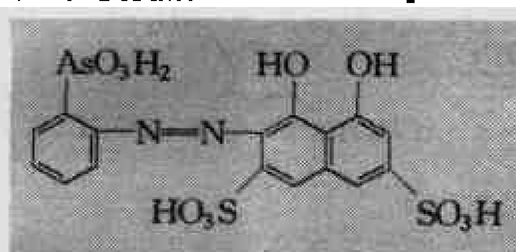
在真空中升华，是制得少量纯试剂的有效方法[4]。

是测定 Al^{3+}，Sb^{3+}，Zn^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Fe^{3+}，Pd^{2+} 等金属离子的显色剂。也是络合滴定 Bi^{3+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，In^{3+}，Ni^{2+} 及 Th^{4+} 等金属离子的指示剂。PAN 试剂本身缺乏选择性，可调节 pH 值和使用适当的掩蔽剂加以改善。

［1］ Cheng L K, et al. Anal Chem, 1955, 27: 782

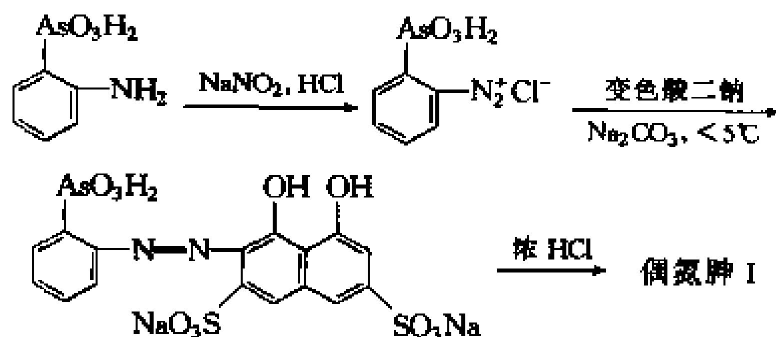
[2] Betteridge D. Anal Chem, 1959, 35: 294
[3] 曾云鄂等．现代化学试剂手册　第4分册．北京：化学工业出版社，1989．113
[4] 程广禄等著．有机分析试剂手册．王镇浦等译．北京：地质出版社，1985．145

(11) 偶氮胂Ⅰ arsenazo Ⅰ [520－10－5]



$C_{16}H_{13}AsNO_{11}S_2$，相对分子质量548.32。系统名2－(2－苯胂酸偶氮基)－1,8－二羟基萘－3,6－二磺酸，俗称铀试剂Ⅰ或新钍试剂。通常为二钠盐，暗红色结晶粉末。溶于水，在中性和酸性溶液中呈红色，在碱性溶液中呈橙色，在浓硫酸中呈玫瑰红色。微溶于乙醇，不溶于乙醚、氯仿和四氯化碳等。

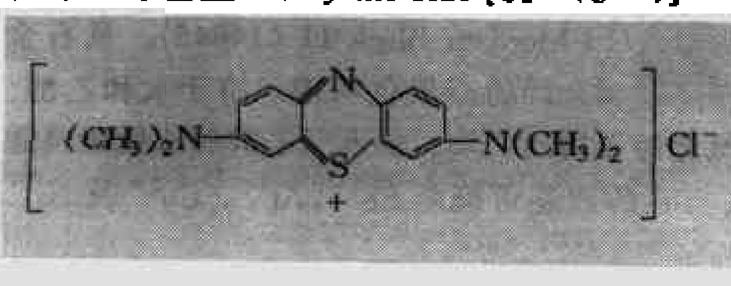
将邻氨基苯胂酸重氮化，再与变色酸二钠盐(1,8－二羟基萘－3,6－二磺酸钠)偶合，然后经浓盐酸酸化即得产品[1~3]。



是比色测定U^{6+}，Th^{4+}，Zr^{4+}，Be^{2+}，Ca^{2+}，V^{5+}，F^-以及稀土金属离子的特殊试剂。又是络合滴定Ca^{2+}，Mg^{2+}，Th^{4+}，UO_2^{2+}和Y^{3+}等金属离子的指示剂，也可用作沉淀滴定SO_4^{2-}离子的指示剂。

[1] 曾云鄂等．现代化学试剂手册　第4分册．北京：化学工业出版社，1989．7～8
[2] Friz J S, et al. Anal Chem, 1958, 30: 1776
[3] 李中林等．有机试剂合成与应用　第1册．长沙：湖南科学技术出版社，1986．714～715

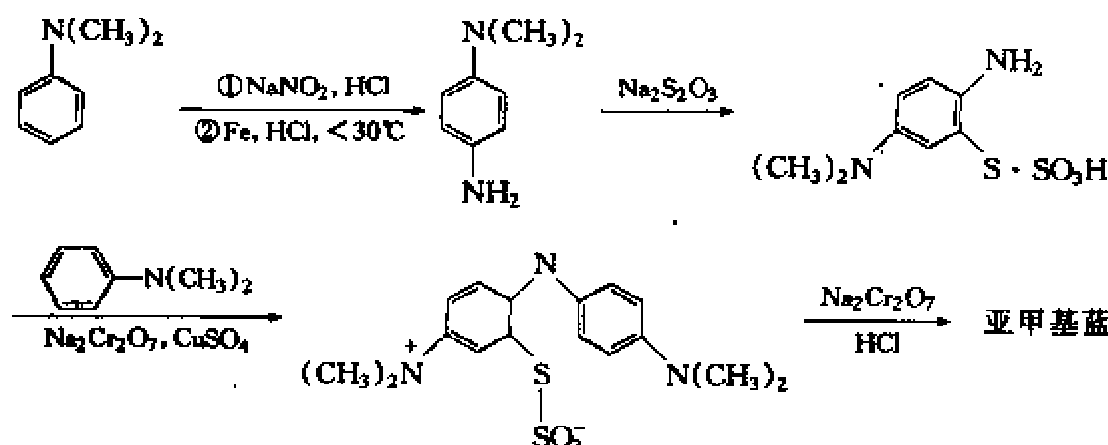
(12) 亚甲基蓝 methylene blue [61－73－4]



$C_{16}H_{18}ClN_3S$，相对分子质量319.85。又称碱性蓝9。染料索引号 C I Basic Blue 9 (52015)。暗绿色晶体或带有金属光泽的粉末，含三、四或五

分子结晶水，在空气中稳定。无臭。溶于水和乙醇，呈天蓝色。还溶于丁醇、戊醇和异戊醇，微溶于氯仿，不溶于乙醚和苯。还原后为无色亚甲基蓝（mp 159～160℃）。

以 *N*，*N*－二甲基苯胺为原料，通过下列反应制得[1～4]。



是重要的蓝色碱性染料，不仅用于丝绸、羊毛、丹宁媒染过的棉纤维以及纸张的染色，还可用于细菌的染色、生物体组织的染色诊断等。此外，又是一种氧化还原指示剂，测定 Ti^{3+}，U^{4+}，Sn^{2+}，Fe^{3+} 等离子。

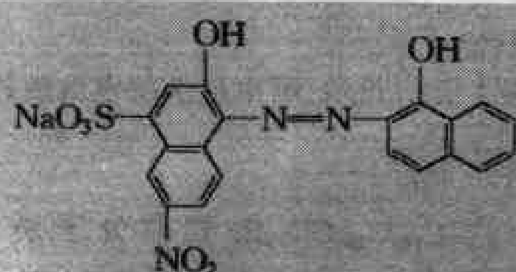
[1] Fierzdavid E H, et al. Fundamental Processes of Dye Chemistry. New York: Interscince, 1949. 311

[2] The Society of Dyers and Colourists. Colour Index Vol 4. 3rd ed. Lund Humphries, 1971. 4470

[3] Welcher J F. Organic Analytical Reagents Vol Ⅳ. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Co Inc, 1949. 517～518

[4] 精细化学品辞典编辑委员会编．精细化学品辞典．禹茂章等译校．北京：化学工业出版社，1989. 677

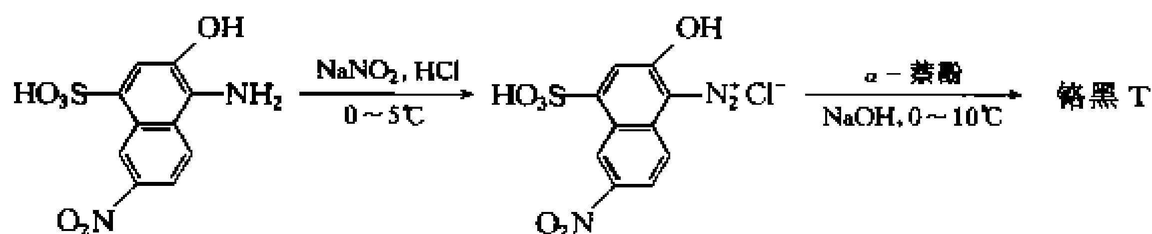
〔13〕铬黑 T eriochrome black T [1787－61－7]



$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$，相对分子质量 461.38。系统名 4－(1－羟基－2－萘偶氮基)－7－硝基－3－羟基－1－萘磺酸钠，亦称羊毛铬黑 T 或媒染黑 11。染料索引号 C I Mordant Black 11 (14645)。具有金属光泽的暗紫色粉末。溶于水和乙醇。固体较稳定，在水溶液中，由于氧化等作用而变质。加入三乙醇胺或盐酸羟胺可防止氧化。当作为指示剂时，三乙醇胺还可掩蔽 Fe^{3+}，Al^{3+}，Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 等离子对它的封闭作用。

铬黑T的水溶液在不同的pH时呈现不同的颜色：pH < 6，红色；pH 8～11，蓝色；pH >12则为橙色。

将4－氨基－7－硝基－3－羟基－1－萘磺酸重氮化，再与1－萘酚偶合制得[1,2]。

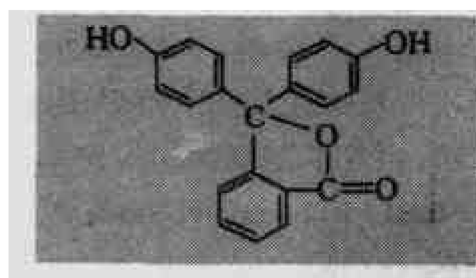


铬黑T是一种染料，主要用于各种羊毛织物的染色，也用于毛皮、锦纶的染色和生物着色等。又是经常使用的络合滴定指示剂，应用于Ca^{2+}，Mg^{2+}，Ba^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+}，Zr^{4+}及稀土金属离子的测定。也是光度测定Mg^{2+}，Ca^{2+}，Co^{2+}和Th^{4+}等离子的显色剂。

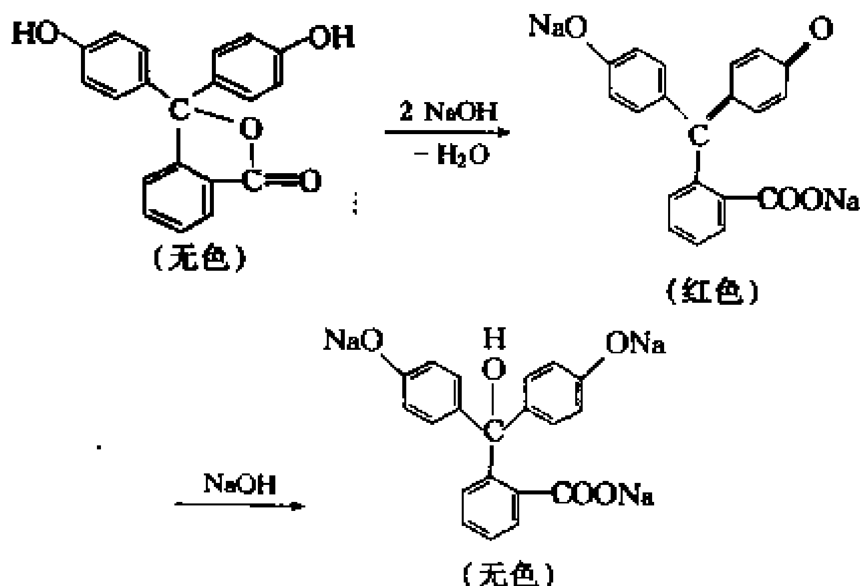
[1] Diehl H. Anal Chem, 1959, 31: 414

[2] The Society of Dyers and Colourists. Colour Index Vol 4. 3rd ed. Lund Humphries, Bradford, 1971. 4067

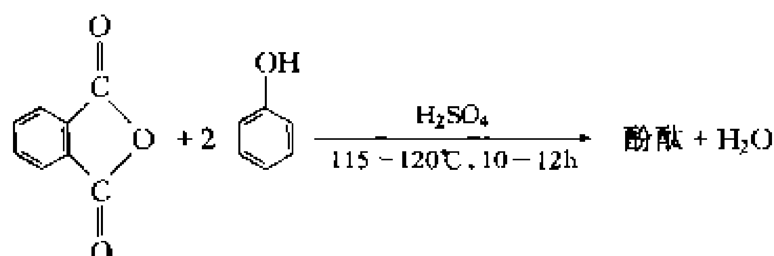
(14) 酚酞 phenolphthalein [77－09－8]



$C_{20}H_{14}O_4$，相对分子质量318.31。亦称3,3－双(4－羟基苯基)苯酞。白色或微黄色晶体粉末。mp 258～262℃。d_4^{32} 1.277。在空气中稳定。溶于乙醇及乙醚，几乎不溶于水。溶于碱呈深红色，酸化后无色，但在浓碱中因生成三钠盐亦无色。



将邻苯二甲酸酐加热溶于浓硫酸中，再与熔融的苯酚发生缩合反应制得[1~3]。



是最常用的酸碱指示剂之一，变色范围 pH 8.2(无色)至 pH 10.0(红色)。医药上用作轻泻药。

[1] U S Pat. 2 522 939 (1950)

[2] Welcher J F. Organic Analytical Reagents Vol Ⅳ. 2nd ed. New York: D Van Nostrand Co Inc, 1949. 540~541

[3] 鲍·米·鲍戈斯洛夫斯基等著. 染料化学. 高榕译. 北京：人民教育出版社，1960. 191

(15) 四苯硼钠 tetraphenylboron sodium [143-66-8]



$C_{24}H_{20}BNa$，相对分子质量 342.24。是四苯硼酸钠的简称，缩写 Na-TPB。无色晶体，无臭，吸湿。溶于水、甲醇、乙醇和丙酮，略溶于乙醚及氯仿，不溶于石油醚。水溶液的 pH 值在 5 以上时较稳定；在 pH 8 时可保存数星期不变质。在酸性水溶液中，易受质子作用分解为苯酚、联苯和硼酸。为延缓水解，可在水溶液中加入少量 1 mol/L NaOH 调节 pH 至 9~10，再加入 1~2mL 0.1 mol/L $AlCl_3$ 或 $Al(NO_3)_3$，放置过夜后过滤，清液置于棕色瓶中贮存。

由苯基溴化镁与氟硼酸钠作用而得[1~3]。



$$4\ C_6H_5MgBr + NaBF_4 \xrightarrow[\text{搅拌 } 1.5-2h]{\text{乙醚}} NaB(C_6H_5)_4 + 2\ MgBr_2 + 2\ MgF_2$$

亦可由苯基溴化镁与三氟化硼反应，然后水解制备[4]。

是重要的有机沉淀剂。其阴离子可选择具有较大离子半径的一价金属离子，如 K^+，Ag^+，Cs^+，Rb^+，Tl^+，Cu^+，NH_4^+(包括胺和季铵离子在内的铵离子)，形成溶解度很小的白色沉淀，在化工、医药卫生等方面有广泛的应用，如测定血液中 K^+ 离子含量等。

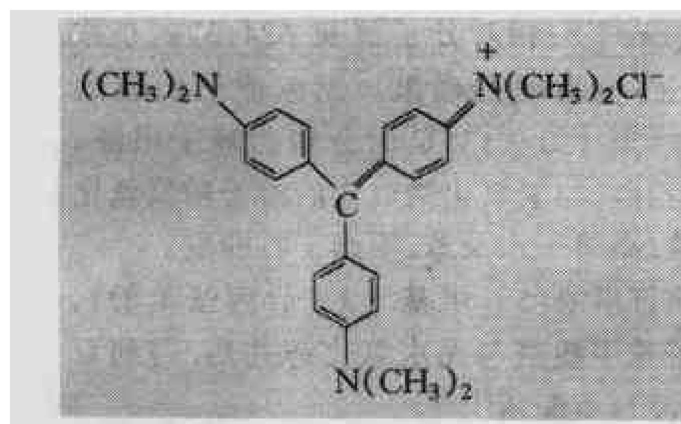
[1] Brit Pat. 705 719(1954)

[2] 张帆等编著. 无机分析用新有机试剂的合成. 北京：海洋出版社，1984. 468~469

[3] 李中林等．有机试剂合成与应用 第1册．长沙：湖南科学技术出版社，1986．907～908

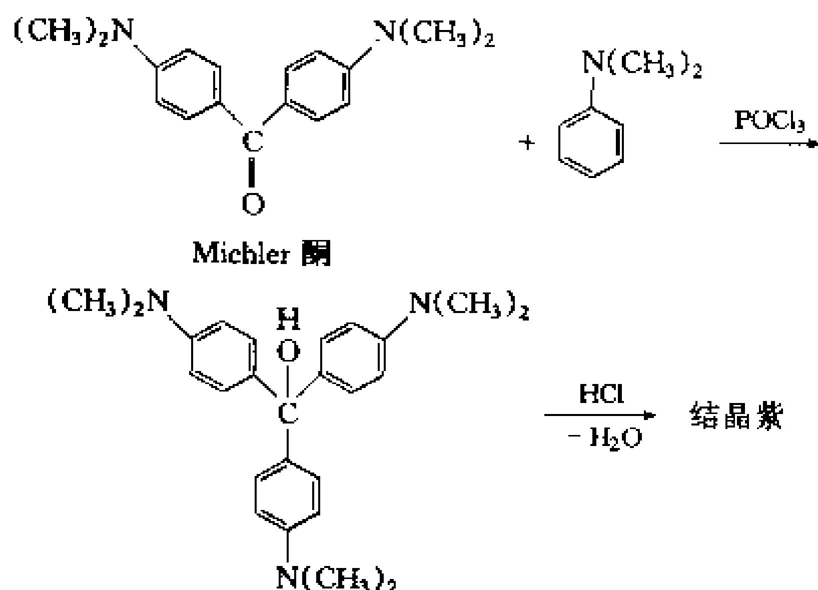
[4] U S Pat. 2 853 525 (1958)

(16) **结晶紫** crystal violet [548－62－9]



$C_{25}H_{30}ClN_3$，相对分子质量 408.00。亦称六甲基碱性副品红盐酸盐或龙胆紫，又名碱性紫 3。染料索引号 C I Basic Violet 3 (42555)。暗绿色粉末或带有青铜色光泽的片状晶体。市售商品为四、五、六甲基碱性副品红盐酸盐的混合物，其中六甲基衍生物的含量不少于 96%。纯品 mp 194～196 ℃。溶于水、乙醇和氯仿，不溶于乙醚。水溶液和乙醇溶液呈深紫色，遇浓硫酸显橙色。

在三氯氧磷存在下，用 Michler 酮与 N，N－二甲基苯胺反应，然后与盐酸共沸而得[1-3]。



从热水中重结晶，则得含九分子结晶水的化合物。

可作为蚕丝、纸张、腈纶等的染料和生物染色剂。可以制造绘画颜料和印刷油墨。也用作酸碱指示剂，变色范围是 pH 0.5(绿色)～2.0(蓝色)，以及比色测定中的显色剂。医药工业上用于制龙胆紫药水等。

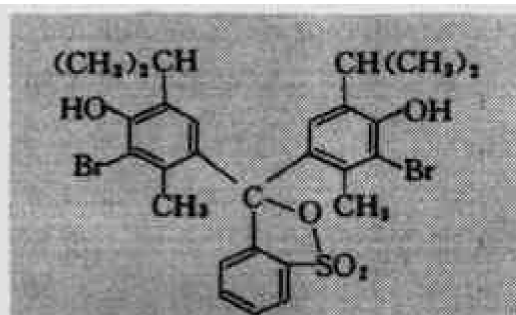
[1] The Society of Dyers and Colourists. Colour Index Vol 4. 3rd ed. Lund Humphries, Bradford, 1971. 4391

[2] 鲍·米·鲍戈斯洛夫斯基等著．染料化学．高榕译．北京：人民教育出版社，

1960. 184

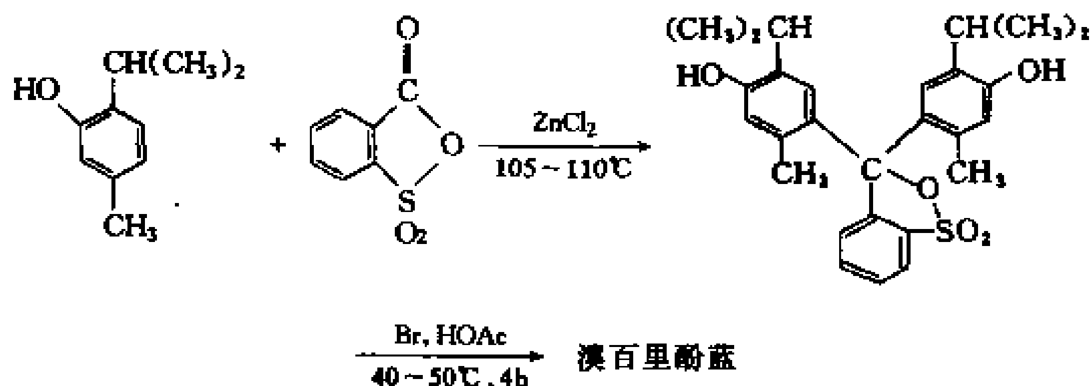
[3] 曾云鄂等．现代化学试剂手册　第4分册．北京：化学工业出版社，1989. 404～405

(17) 溴百里酚蓝 bromothymol blue [76－59－5]



$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$，相对分子质量 624.39。亦称 3,3′－二溴百里酚磺酞。无色或奶白色晶体，加热至 130～135℃ 时分解。溶于甲醇、乙醇、乙醚，与氢氧化钠成盐而溶于稀氢氧化钠溶液，微溶于水及苯，不溶于石油醚。

将百里酚(5－甲基－2－异丙基苯酚)、邻磺基苯甲酸酐与无水氯化锌共热，得到百里酚蓝，后者在冰醋酸中进行溴化即得溴百里酚蓝[1,2]。



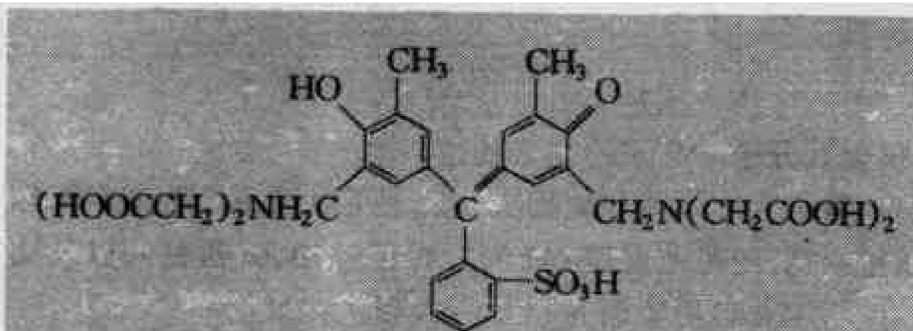
$\xrightarrow[40\sim50℃,4h]{Br,\ HOAc}$ 溴百里酚蓝

用作酸碱指示剂，变色范围 pH 6.0(黄色)～7.6(蓝色)。

[1] Orndorff R W. J Am Chem Soc, 1926, 48: 985～991

[2] 张孙玮等．现代化学试剂手册　第2分册．北京：化学工业出版社，1987. 23～25

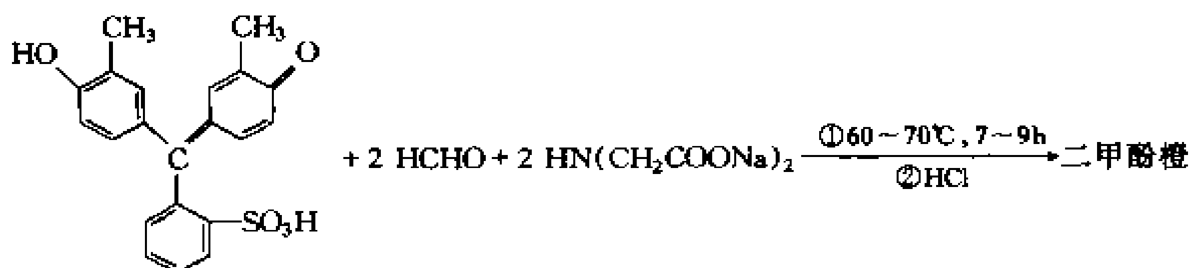
(18) 二甲酚橙 xylenol orange [1161－35－4]



$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$，相对分子质量 672.67。亦称 3,3′－双[*N*, *N*－二(羧甲基)氨基甲基]邻甲酚磺酞，缩写 XO。红棕色有光泽的结晶粉末，易潮解。mp 274～277℃。一般商品为钠盐。易溶于水，微溶于乙醇和其它有机试剂。强酸性溶液中呈黄色，水溶液的 pH ＞6 时呈紫红

色。

由亚氨基二乙酸钠、甲酚红（邻甲酚磺酞）和甲醛经 Mannich 缩合反应制得其钠盐，再用盐酸酸化即得二甲酚橙[1~4]。



在 pH 2～6 时，能与许多金属离子生成紫红色溶于水的螯合物，故可作络合滴定 Zr^{4+}，Bi^{3+}，Th^{4+}，Pb^{4+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Hg^{2+}、La^{3+} 及 Y^{3+} 等的指示剂。也是 Al^{3+}，Zr^{4+}，Y^{3+} 等金属离子光度测定时的显色剂。还可用作酸碱指示剂。

[1] U S Pat. 2 980 696 (1961)

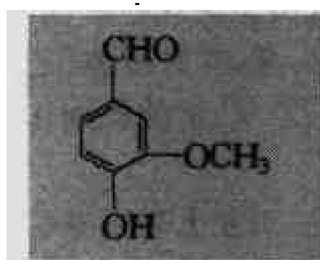
[2] Budesinsky B. Chelates in Analytical Chemistry Vol 1. New York: Marcel Dekker, 1967. 15～44

[3] 程广禄等著．有机分析试剂手册．王镇浦等译．北京：地质出版社，1985. 182～185

[4]梁树权．化学试剂，1985，7：358

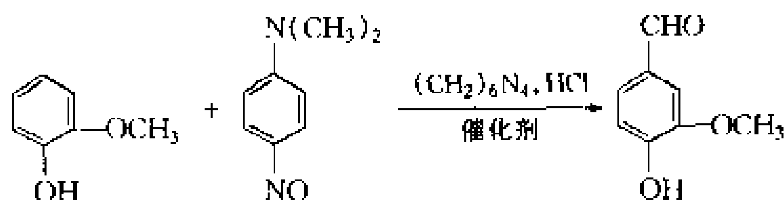
（十五）香　　料

（1）香兰素 vaniline [121－33－5]

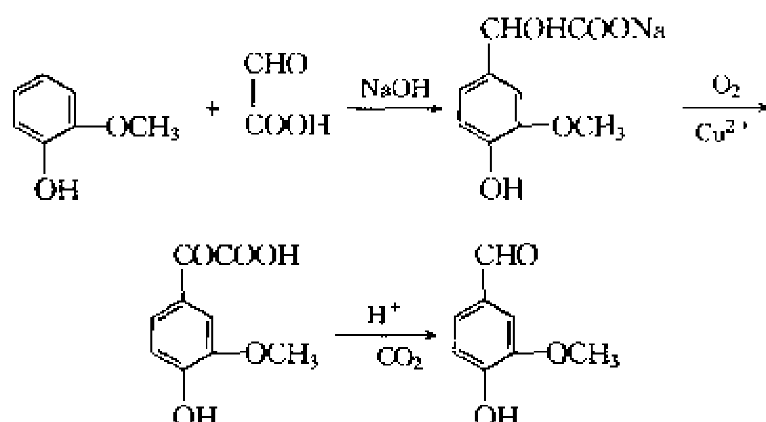


$C_8H_8O_3$，相对分子质量 152.15。系统名 4－羟基－3－甲氧基苯甲醛，亦称香草醛（vanillic aldehyde）。无色或奶白色针状晶体或四方晶系。有宜人的香荚兰气味，是香草豆的香味成分。mp 81～82℃，77～79℃（双晶）。bp 170℃/2.00 kPa，127℃/0.13kPa。d_4^{20} 1.0560。易升华。燃点 162℃。易溶于乙醇、乙醚、冰醋酸、氯仿、吡啶与二硫化碳，也溶于油类，微溶于苯。在水中溶解度（g/100g 水）为：1（14℃），6.25（80℃）。在甘油中溶解度为 3.96 g/100g甘油（室温）。对石蕊呈酸性反应。曝露于空气中则缓慢氧化为香草酸。无毒。

存在于香草豆、香脂、安息香、丁子油、香茅油中。可分别由丁香酚、黄樟油素、愈创木酚、木质素等多种原料制取。愈创木酚法是将愈创木酚与对亚硝基二甲苯胺反应制取[1]：



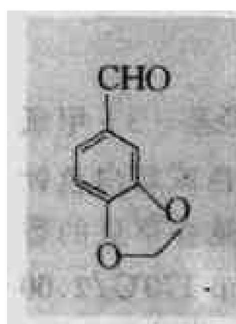
亦可将愈创木酚与乙醛酸缩合，再经氧化、脱羧制得[1]：



大量用于食品工业，作为食品香精广泛用于面包、奶油、冰淇淋、白兰地酒等。作为定香剂、协调剂和变调剂而广泛应用于化妆品香精中。还用于制造医药 L－多巴(L－dopa)、甲基多巴等。也可用作镍、铬金属电镀光亮剂。

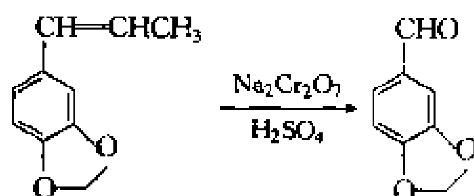
[1] Kirk－Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology Vol 23. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1983. 704～717

(2) 胡椒醛 piperonal [120－57－0]

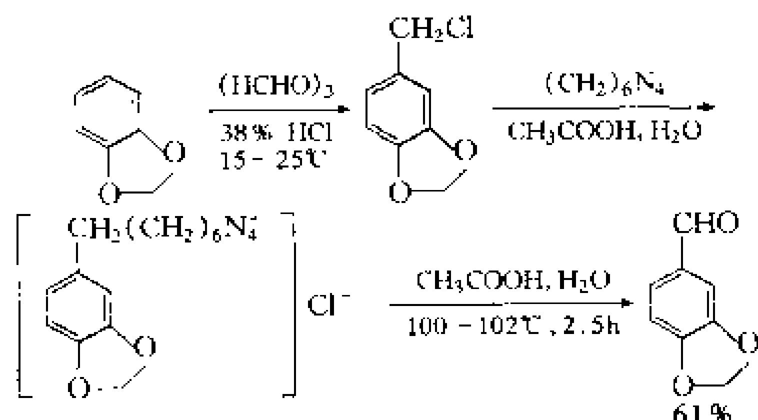


$C_8H_6O_3$，相对分子质量 150.13。系统名 3，4－亚甲二氧基苯甲醛，亦称天芥菜精、洋茉莉醛。无色晶体，具有类似葵花的香气。mp 37℃。bp 263℃，140℃/2kPa。难溶于水，易溶于乙醇、乙醚、苯甲酸苄酯、邻苯二甲酸二乙酯等。在光、空气、水的长期作用下，以及长时间加热时会发生变质。

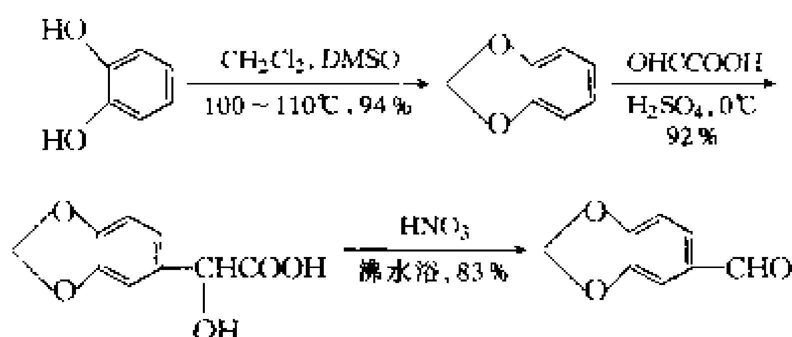
存在于许多精油中(但都不是主要成分)。工业上采用异黄樟油素用重铬酸钠的硫酸溶液或臭氧氧化的方法制备[1]。异黄樟油素可由黄樟油素(由奥寇梯木油、黄樟油、樟脑油经分离得到)异构化制备。



也可由胡椒环经氯甲基化、胺化及水解而得[1]：



近年来已有多种全合成路线。例如，由儿茶酚与二氯甲烷反应[2,3]，然后与乙醛酸作用[3,4]，最后氧化脱羧生成胡椒醛[3]：



应用于多种香精中，农药生产中用作增效剂，医药生产中用于合成黄连素。

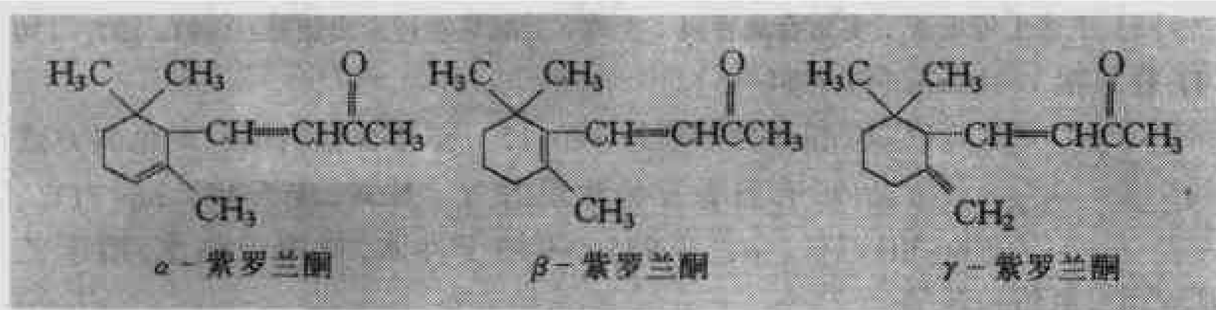
[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992．1097～1098

[2] C A. 87, 167 715 v (1977)

[3] 丁德生等编著．实用合成香料．上海：上海科学技术出版社，1991．161～163

[4] C A. 91, 74 590 t (1979)

(3) 紫罗兰酮 ionone



$C_{13}H_{20}O$，相对分子质量 192.30。又称紫罗酮，紫罗兰香酮。有 α、β 和 γ 三种异构体。通常为反式构型。α－紫罗兰酮具有甜花香气。

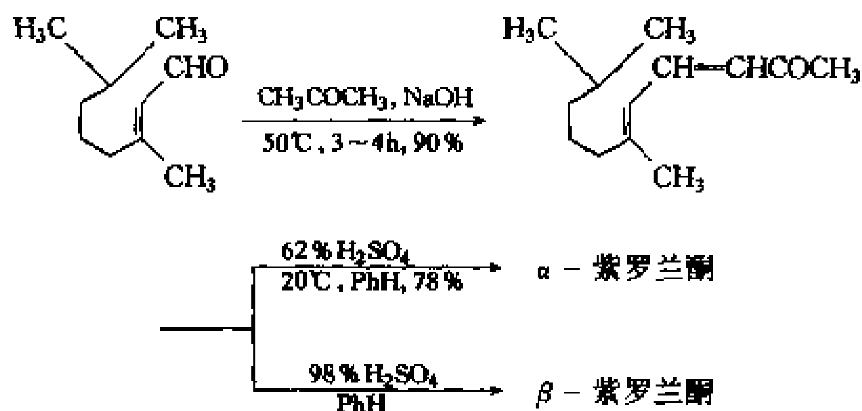
(+)-α-紫罗兰酮[127-41-3]：bp 126～128℃/1.6 kPa，d_{25}^{25} 0.933，n_D^{20} 1.5016，$[\alpha]_D^{25}$ +347°。

(-)-α-紫罗兰酮[31798-12-6]：n_D^{25} 1.500，$[\alpha]_D^{27}$ -406 °。

(±)-α-紫罗兰酮[30685-95-1]：bp 146～147℃/3.7 kPa，d_4^{20} 0.9298，n_D^{20} 1.5041。

β-紫罗兰酮[14901-07-6]：具有紫罗兰香气，bp 140℃/2.4 kPa，d_4^{20} 0.9462，n_D^{20} 1.5198。

α-和β-异构体存在于各种精油中，γ-异构体在自然界中尚未发现。α-和β-紫罗兰酮可由柠檬醛与丙酮在碱性条件下缩合，经假紫罗兰酮[1~3]，再环化制备[3]。闭环时因所用酸的种类、浓度等不同，α-和β-异构体生成的比例不同。



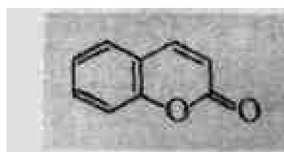
是配制紫罗兰、金合欢、桂花、含羞、兰花型香精的主要成分，应用于香精、香皂及化妆品行业中。β-紫罗兰酮还用于合成维生素 A。

[1] Horning E C. Organic Syntheses Coll Vol 3. New York: John Wiley & Sons Inc, 1955. 747

[2] 勃拉图斯 N H 著. 香料化学. 刘树文译. 北京：轻工业出版社，1984. 293

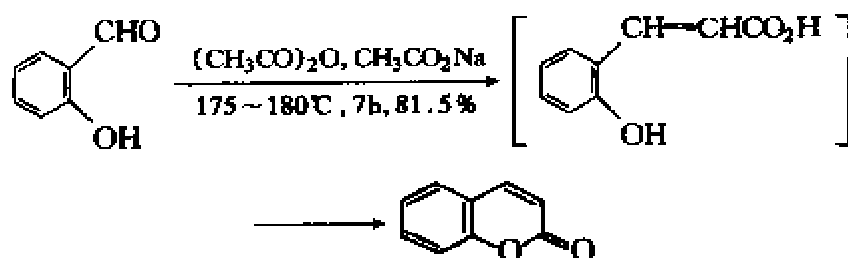
[3] 丁德生等编著. 实用合成香料. 上海：上海科学技术出版社，1991. 137～139

(4) 香豆素 coumarin [91-64-5]

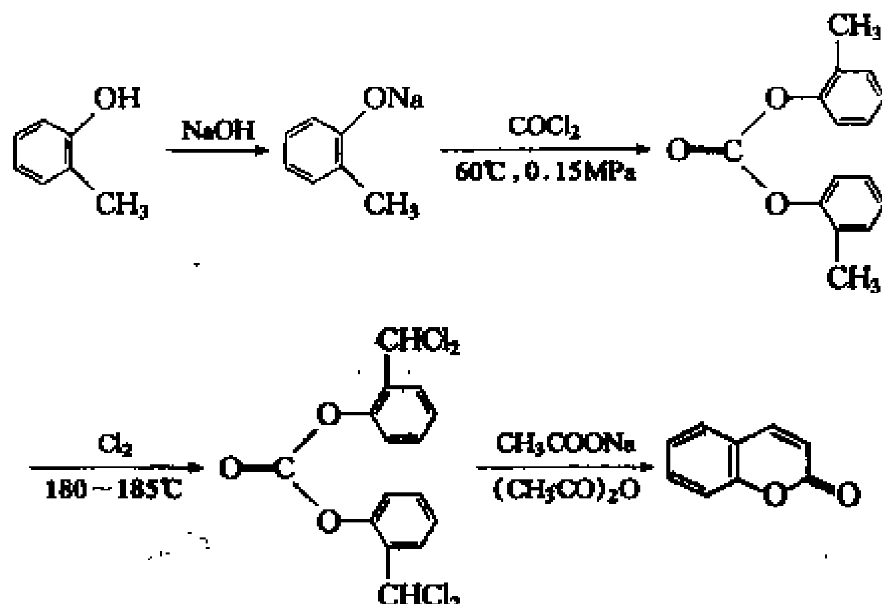


$C_9H_6O_2$，相对分子质量 146.15。亦称香豆内酯。无色斜方或长方晶体，有黑香豆的浓重香气。味苦，能升华。mp 71℃。bp 301.7℃。d_4^{20} 0.935。不溶于冷水，微溶于热水，溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯等。

以苷的形式存在于许多植物中，天然黑香豆中含有 1.5% 以上香豆素。工业上是由邻羟基苯甲醛经 Perkin 反应制备[1~3]。



也可用邻甲酚为原料，经邻甲酚磷酸酯或邻甲酚碳酸酯生成香豆素[4]。例如：



用于配制香精。在电镀工业中用作光亮剂。

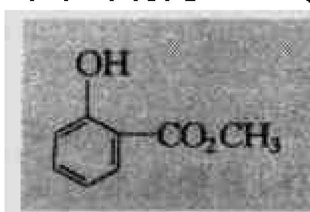
[1] 勃拉图斯 N H 著．香料化学．刘树文译．北京：轻工业出版社，1984．169

[2] Vogel A I. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978. 802

[3] 丁德生等编著．实用合成香料．上海：上海科学技术出版社，1991．222～223

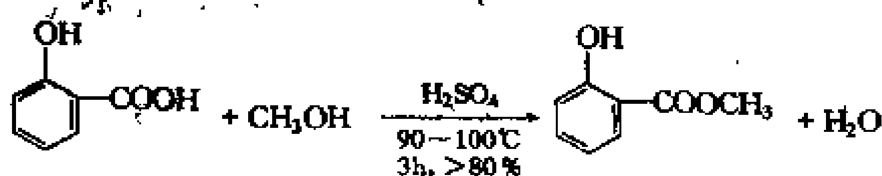
[4] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 上册，北京：科学出版社，1991．539

(5) 冬青油 wintergreen oil [119-36-8]



$C_8H_8O_3$，相对分子质量 152.15。又称水杨酸甲酯。无色或浅黄色油状液体。mp -8.6℃。bp220～224℃。d_{25}^{25} 1.184。n_D^{20} 1.5350～1.5380。微溶于水，溶于乙醚和氯仿，能与乙醇和冰醋酸混溶。

可由水杨酸与甲醇在硫酸存在下共热制备[1-3]：



也可由冬青树叶经水蒸气蒸馏而得。

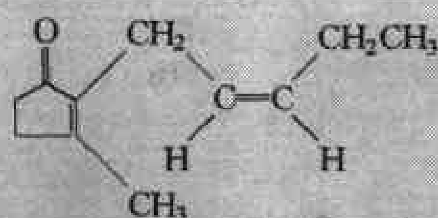
用作牙膏、口腔清洗剂香料以及配制皂用香精、食用香精等，也是有机合成的原料。

[1] 米勒 J A 等著．现代有机化学实验．董庭威等译．上海：上海翻译出版公司，1987．158－161

[2] Vogel A I. A textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. London: Longman Group Limited, 1978. 842

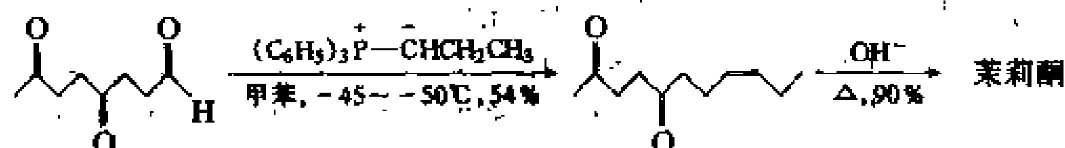
[3] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992．1318

(6) 茉莉酮 jasmone [488－10－8]



$C_{11}H_{16}O$，相对分子质量 164.25。系统名 3－甲基－2－(顺－2－戊烯基)－2－环戊烯酮。亦称顺式茉莉酮。浅黄色油状液体，有强烈的典型茉莉香气。bp 257～258℃/100.66 kPa，134～135℃/1.6 kPa。d_4^{22} 0.9437。n_D^{22} 1.4979。几乎不溶于水，溶于乙醇和乙醚。

存在于茉莉花精油中。合成比较困难，因而售价昂贵。可由 4，7－辛二酮醛通过 Wittig 反应，然后关环制备[1,2]。

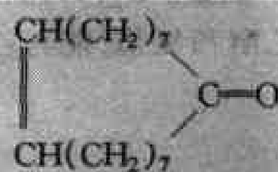


是一个很有价值的香料，用于配制高级茉莉系列化妆品的香精和茉莉精油等。

[1] 何坚等编著．香料概论．北京：中国石化出版社，1993．194～195

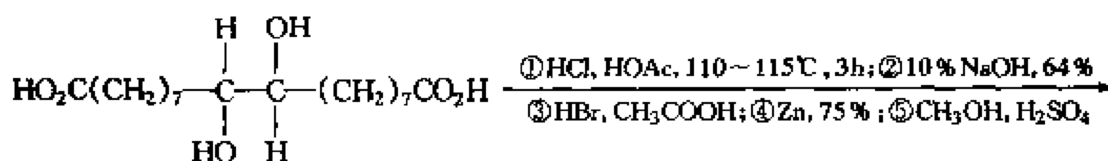
[2] Bakuzis P, et al. J Org Chem, 1977, 42: 14

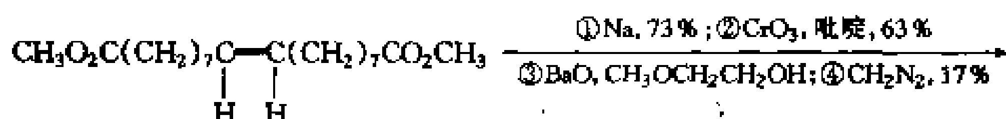
(7) 灵猫酮 civetone [542－46－1]

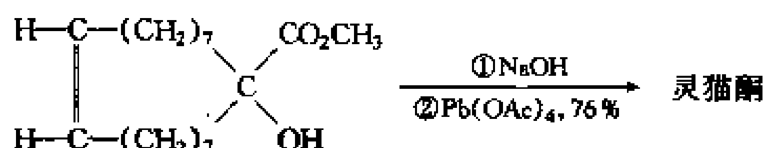


$C_{17}H_{30}O$，相对分子质量 250.46。系统名顺－9－环十七碳烯酮。天然品为顺式构型。无色晶体，其稀溶液有灵猫所特有的香气。mp 32.5 ℃。bp 342℃/98.92 kPa，159℃/0.27 kPa。d_4^{33} 0.9170。n_D^{33} 1.4830。难溶于水，易溶于乙醇、氯仿和苯，微溶于丙二醇。

主要从天然灵猫香中提取[1]，天然灵猫香中含有约 3.5% 灵猫酮。合成比较复杂。可由苏型-9，10－二羟基十八二酸经下列步骤合成[2]：





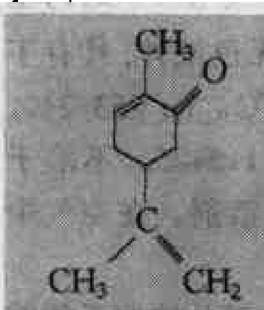


作为定香剂，用于配制高级香精，也用作麝香的代用品。

[1] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　上册．北京：科学出版社，1991．532

[2] Seoane E, et al. Chemistry and industry, 1978; 165

(8) **香芹酮** carvone



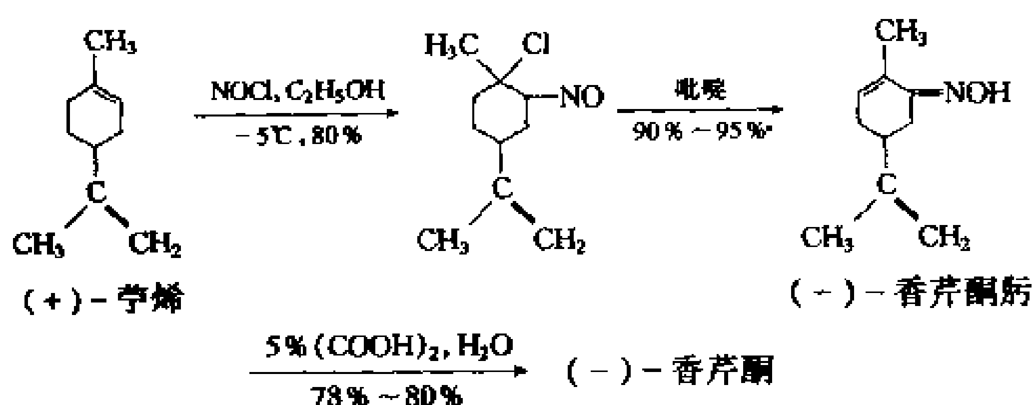
$C_{10}H_{14}O$，相对分子质量 150.22。系统名 2－甲基－5－异丙烯基－2－环己烯酮，亦称香芹芥酚。

(+)－香芹酮[2244－16－8]：右旋体。无色或淡黄色液体，具有茴蒿、紫罗兰型香气。bp 231℃，104℃/1.47 kPa。d_4^{20} 0.9608。n_D^{18} 1.4999。$[\alpha]_D^{20}$ ＋69.1°。不溶于水，溶于乙醇、乙醚和氯仿。

(－)－香芹酮[6485－40－1]：左旋体。无色或淡黄色液体，具有留兰香型香气。bp 231℃，98℃/1.2 kPa。d_4^{20} 0.9593。n_D^{20} 1.4988。$[\alpha]_D^{20}$ －62.50°。不溶于水，溶于乙醇、乙醚和氯仿。

(±)－香芹酮[22327－39－5]：外消旋体。bp 231℃，85℃/0.7 kPa。d_{15}^{15} 0.9645。n_D^{20} 1.5003。

(＋)－香芹酮存在于多种精油中，在葛缕子油和莳萝油中约含 60%。从这些精油中分离可以得到(＋)－香芹酮[1]。(－)－香芹酮也存在于许多精油中，在留兰香油中含量高达 70%～80%，可由留兰香油和薄荷油用蒸馏法获得[1]。目前主要是用合成法制备。合成香芹酮常用的原料是苧烯，通过各种方法将(＋)－或(－)－苧烯转变为旋光性的香芹酮。由于在此转变过程中旋光度向相反方向转化，因此要用(＋)－苧烯来合成(－)－香芹酮。例如，由(＋)－苧烯与亚硝酰氯进行选择性加成——加到环的双键上，然后脱氯化氢生成香芹酮肟，再用稀酸水解得到(－)－香芹酮[2,3]，产率 56%～60%。



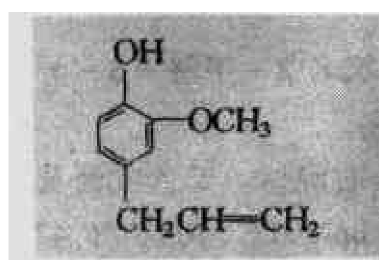
用作调味香料，用于配制香精。

[1] 米勒 J A 等著．现代有机化学实验．黄蔭威等译．上海：上海翻译出版公司，1987．232～235

[2] C A. 66, 38 084 f (1967)

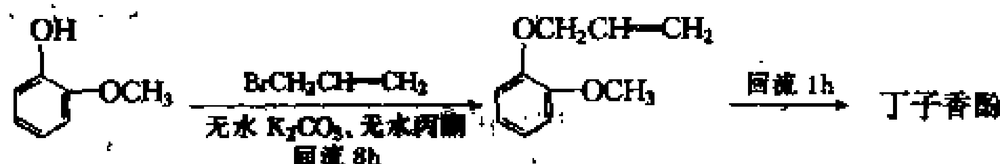
[3] Royals E E. J Am Chem Soc, 1981, 73: 5856

(9) 丁子香酚 eugenol [97-53-0]

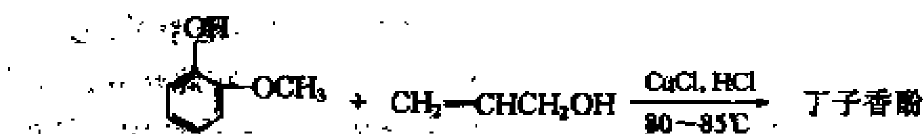


$C_{10}H_{12}O_2$，相对分子质量 164.20。系统名 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚，亦称丁香油酚。无色液体，具有丁子香独特的味道和香气。mp -7.5℃。bp 253.2℃，130.5℃/1.3 kPa。d_4^{20} 1.0652。n_D^{20} 1.5405。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿及多种有机溶剂。在空气中逐渐变色及变稠。

主要存在于丁香罗勒油、丁香油、月桂油等中。工业上一般从这些天然精油中提取得到。将天然精油与过量的 30% NaOH 反应，使丁子香酚全部生成丁子香酚钠盐，后经酸化析出丁子香酚[1~3]。也可由邻甲氧基苯酚与 3-溴丙烯反应，再经加热重排得到[2]：



或由邻甲氧基苯酚与丙烯醇反应制备[3]：



用于调配化妆、皂用、食用香精。也用于合成其它香料，如合成异丁子香酚、甲基丁子香酚和乙酰丁子香酚等。

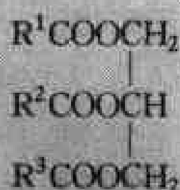
[1] 米勒 J A 等著．现代有机化学实验．董庭威等译．上海：上海翻译出版公司，1987．222～224

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册 下册．北京：科学出版社，1992．1013～1014

[3] 何坚等编著．香料概论．北京：中国石化出版社，1993．112～113

(十六) 表面活性剂

(1) 菜籽油 rapeseed oil



相对分子质量 974～959。英文名又称 colzaoil。主要是由芥酸、油酸和亚油酸等组成的高级脂肪酸的甘油酯。分子中的 R^1, R^2 和 R^3 可以相同也可以不同，其中，芥酸(顺－二十二碳－13－烯酸)约含 50%，油酸(顺－十八碳－9－烯酸)约含 32%，亚油酸(顺－十八碳－9,12－二烯酸)约含 15%。淡黄色油状液体。d_4^{20} 0.913～0.916。n_D^{20} 1.4710～1.4755。凝固点约 0℃。闪点≥288℃(开杯)。自燃温度 447℃。不溶于水，溶于乙醚、氯仿、苯和煤油等。酸值≤1.0。皂化值 170～177。碘值 97～105。

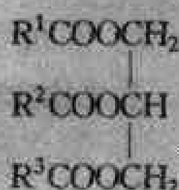
将菜籽清洗后，经蒸炒、压榨，再经碱炼、脱色、脱臭制得[1,2]。

精炼后的菜籽油主要供食用。亦用于制造人造奶油(麦淇淋)、软(钾)皂和提取芥酸等。

[1] 俞志明主编．中国化工商品大全 上册．北京：中国物资出版社，1988．301

[2] 黄天守编译．化学化工药学大辞典．台北：大学图书公司出版，1982．925

(2) 大豆油 soybean oil



相对分子质量 875～914。主要是由亚油酸(顺－十八碳－9,12－二烯酸)、油酸(顺－十八碳－9－烯酸)和亚麻酸(十八碳－9,12,15－三烯酸)等组成的高级脂肪酸的甘油酯。分子中的 R^1, R^2 和 R^3 可以相同也可以不同，其中，亚油酸约含 49%，油酸约含 26%，亚麻酸约含 11%，此外，还含有少量豆甾醇、谷甾醇、维生素 E 和卵磷脂等成分。淡黄色至棕黄色粘性油状物，有清香味。d_{25}^{25} 0.916～0.922。n_D^{25} 1.471～1.475。凝固点 10～16℃。闪点 282℃(开杯)。自燃温度 445℃。不溶于水，可溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯、石油醚和二硫化碳等。酸值 0.3～3。皂化值 189～195。碘值 127～138。

将大豆轧粒后，经蒸炒、压榨，再经碱炼、脱臭、脱色制得[1～3]。

主要供食用，也用于制备甘油、肥皂和硬化油等。

[1] 俞志明主编．中国化工商品大全 上册．北京：中国物资出版社，1988．302

[2] 黄天守编译．化学化工药学大辞典．台北：大学图书公司出版，1982．1007

[3] Kirk－Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 21. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1983. 417～442

(3) 蓖麻油 castor oil [8001－79－4]



相对分子质量约为932。主要是由蓖麻醇酸(12－羟基十八碳－9－烯酸)和油酸组成的高级脂肪酸的甘油酯。分子中的R^1,R^2和R^3可以相同也可以不同,其中含蓖麻醇酸80%～88%,油酸3%～9%。淡黄色粘稠透明液体。d_{25}^{25} 0.945～0.965。n_D^{20} 1.4784。凝固点≤－10℃。闪点230℃。自燃温度449℃。不溶于水,可溶于乙醇、苯、氯仿和二硫化碳,但不溶于矿物油。酸值≤4。皂化值176～187。碘值85。羟值(乙酸酐法)161～169。

蓖麻籽经清洗、蒸炒、压榨后,再经脱臭、脱色制得[1~3]。

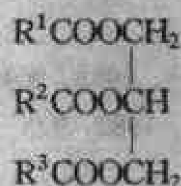
用作润滑油、液压油。制造癸二酸以及阴离子表面活性剂磺化油和非离子表面活性剂等。

[1] Binder R G, et al. J Am Oil Chem Soc, 1962, 39: 513

[2] 俞志明主编．中国化工商品大全　上册．北京：中国物资出版社, 1988. 302

[3] 黄天守编译．化学化工药学大辞典．台北：大学图书公司出版, 1982. 135

(4) 椰子油 coconut oil



相对分子质量626～689。主要是由月桂酸(十二碳酸)、肉豆蔻酸(十四碳－9－烯酸)和棕榈酸(十六碳酸)等组成的高级脂肪酸的甘油酯。分子中的R^1,R^2和R^3可以相同也可以不同,其中含月桂酸45%～51%,肉豆蔻酸13%～18%,棕榈酸7%～10%。白色似猪油状的固体,有椰香味。d_4^0 0.930,$d_{15.5}^{25}$ 0.918,$d_{15.5}^{90}$ 0.869。n_D^{40} 1.4485～1.4495。凝固点21～25℃。不溶于水,可溶于乙醚、氯仿和二硫化碳等。酸值≤6(一级椰子油<1)。皂化值255～258。碘值8～9.5。

用椰子经压榨制油后精炼制得[1~3]。

用于制皂、食用,是巧克力和糖果等食品的添加剂。是制造月桂酸及其衍生物的原料,也是制造净洗剂6501、化妆品和纺织印染助剂的原料。

[1] 俞志明主编．中国化工商品大全　上册．北京：中国物资出版社, 1988. 303

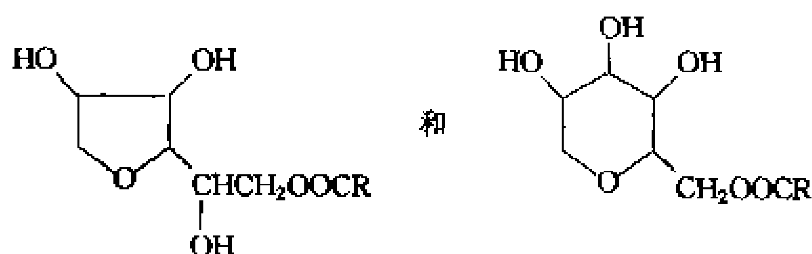
[2] 黄天守编译．化学化工药学大辞典．台北：大学图书公司出版, 1982. 212

[3] Rao R K, et al. J Am Oil Chem Soc, 1956, 33: 389

(5) 司盘 Span

脱水山梨(糖)醇的高级脂肪酸酯称为司盘类表面活性剂,亦称乳化剂司盘。属非离子型表面活性剂。在国内外系列商品牌号中,最常见的是司盘－

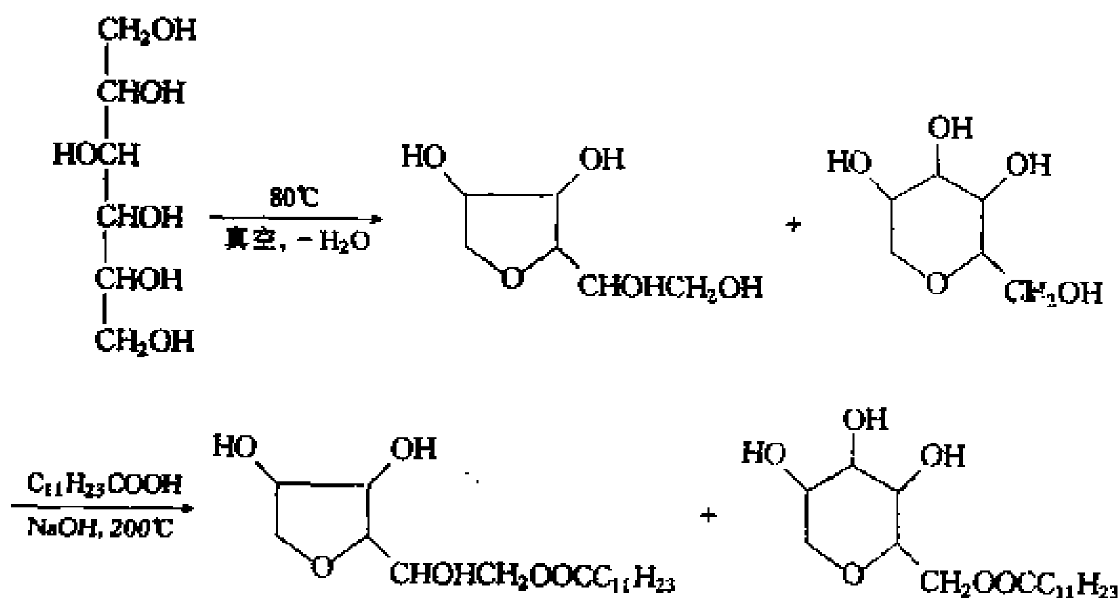
20、司盘－60和司盘－80。司盘类非离子表面活性剂的基本构造式通常表示为：



司盘－20 [1338－39－2]

$R=n-C_{11}H_{23}$　$C_{18}H_{34}O_6$，相对分子质量346.47。脱水山梨(糖)醇单月桂酸酯，商品名乳化剂S－20。琥珀色至棕褐色油状液体。无毒、无臭。酸值≤8。皂化值160～175。羟值330～360。HLB值8.6(HLB是hydrophile lipophile balance的缩写，译意是亲水亲油平衡值。HLB的数值大表示亲水性强，数值小表示亲油性强。非离子表面活性剂的HLB值在0～20之间)。难溶于水，在水中可分散呈乳状液，可溶于大多数有机溶剂和油类中，微溶于液体石蜡。

将山梨(糖)醇水溶液(一般为50%)真空下加热脱水，生成脱水山梨(糖)醇，然后在氢氧化钠催化下，用月桂酸进行酯化反应制得[1,2]。



用作油包水(W/O)型乳化剂。在化妆品、食品、涂料、皮革和医药工业中用作乳化剂。也是聚丙烯腈纤维油剂组分。可与各类表面活性剂混合使用。

司盘－60 [1338－41－6]



相对分子质量 430.63。脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯，商品名乳化剂 S-60。米黄色块状固体。无臭、无毒。酸值 5～10。皂化值 140～160。羟值 240～300。能分散在热水中，可溶于热的乙醇、苯，微溶于乙醚或石油醚。具有较强的乳化、分散和润湿能力。与各类表面活性剂有良好的配伍性能。

将山梨(糖)醇水溶液(50％)在减压下脱水，然后在氢氧化钠催化下，与硬脂酸在高温(≥200℃)下酯化制得[3～5]。

用作油包水(W/O)型乳化剂。主要用在纺织品油剂中作乳化剂，也是腈纶的抗静电剂和柔软上油剂。油漆工业中用作分散剂。石油产品中用作防锈剂。也广泛用作食品、医药、农药、化妆品等的乳化剂。

司盘-80 [1338-43-8]



$C_{24}H_{44}O_6$，相对分子质量 428.63。脱水山梨(糖)醇油酸酯，商品名乳化剂 S-80。构造式与乳化剂 S-20 和 S-60 类似，但脂肪酸部分为油酸。棕红色油状液体。酸值≤7。皂化值 130～160。羟值 190～210。不溶于水，可溶于热的乙醇和苯。

制造方法与乳化剂 S-20 和 S-60 相似，但酯化用的高级脂肪酸为油酸[6]。

用作油包水(W/O)型乳化剂。适宜与吐温-80(见吐温词条)等混合使用，可调整所需乳化性能。主要用作锦纶和粘胶帘子线纺丝油剂的一个组分，以及精密机床调配润滑冷却液等。也广泛用作食品、化妆品和医药工业中的乳化剂。

[1] 俞志明主编．中国化工商品大全　上册．北京：中国物资出版社，1988．620

[2] 章思规主编．精细有机化学品技术手册　下册．北京：科学出版社，1992．1589

[3] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．60～61

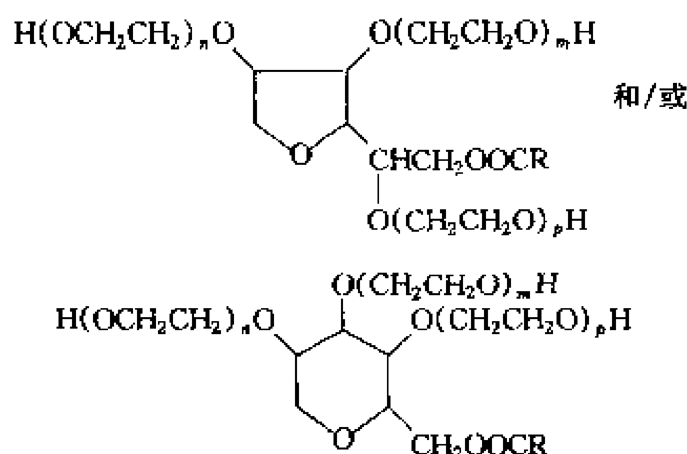
[4] 同[2]，1589

[5] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．193

[6] 同[2]，61～63

(6) 吐温 Tween

脱水山梨(糖)醇高级脂肪酸单酯类(即司盘类)化合物，与环氧乙烷反应——聚氧乙烯化生成的系列产物，构造式可表示如下：

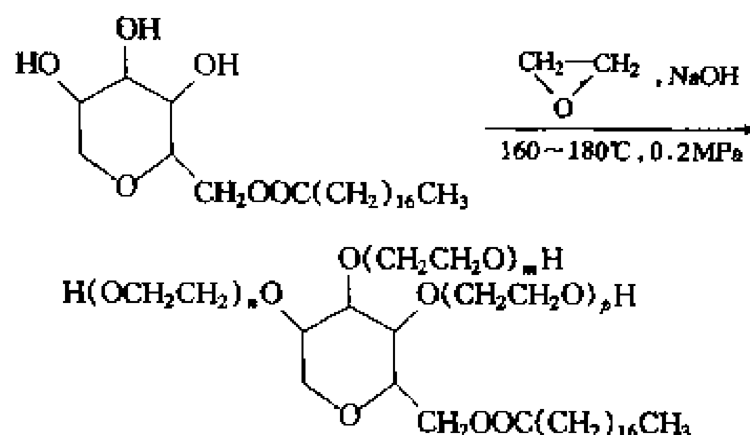


在国内外商品牌号中最常见的是吐温－60和吐温－80。属非离子型表面活性剂。

吐温－60 [9005－67－8]

$R = n-C_{17}H_{35}$ 聚氧乙烯脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯，商品名乳化剂T－60。黄色油状液体或膏状物。无毒、无臭。酸值≤2。皂化值40～60。羟值80～120。HLB值14.9。可溶于水、乙醇、异丙醇和丙酮等，不溶于液体石蜡[1]。

在氢氧化钠(或钾)催化下，由脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯(即司盘－60)与环氧乙烷反应制得[2-4]。



用作水包油(O/W)型乳化剂。是聚丙烯腈纤维纺丝油剂的重要组分和纤维处理的柔软剂。也广泛用于食品、医药、塑料及化妆品加工用的乳化剂。特别适宜与司盘－60混合使用。

吐温－80 [9005－65－6]

$R = C_{17}H_{33}$ 聚氧乙烯脱水山梨(糖)醇单油酸酯，商品名乳化剂T－80。淡黄色或棕色油状粘稠液或膏状物。无毒、无臭。酸值≤2。皂化值45～55。羟值65～80。HLB值15.0。可溶于

水、乙醇、异丙醇等，不溶于液体石蜡。

在氢氧化钠(或钾)催化下，由脱水山梨(糖)醇单油酸酯(即司盘－80)与环氧乙烷在160～180℃和0.2 MPa下反应制得[5,6]。

用作水包油(O/W)型乳化剂。可作为锦纶和粘胶帘子线纺丝油剂的一个组分，以及精密机床调制润滑冷却液。特别适宜与司盘－80混合使用。

[1] 王绳武等编译．表面活性剂大全．上海：上海科学技术文献出版社，1988．767

[2] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．63～64

[3] 禹茂章主编．世界精细化工手册　续编．北京：化学工业部科学技术情报研究所编辑出版，1986．691～692

[4] U S Pat．2 676 136

[5] 同[2]，64～65

[6] U S Pat．2 671 750

(7) 乳化剂OP－10 emulsifier OP－10 [9016－45－9]

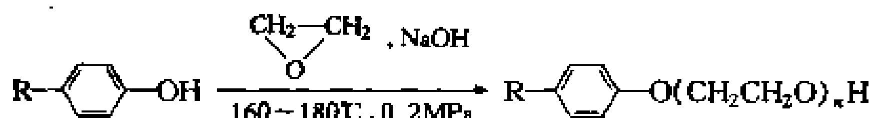


烷基酚聚氧乙烯醚－10。R为C_8或C_9烷基，国外相应商品名分别为Igepal CA －630，Triton X－100或Igepal CO－630等[1]。国内也称TX－10。属非离子型表面活性剂。

辛基酚聚氧乙烯醚－10(Igepal CA－630，Triton X－100)：无色至淡黄色透明粘稠液体。d_4^{25} 1.0595。n_D^{25} 1.4894。HLB值13.5。1%水溶液浊点63～67℃(非离子表面活性剂的浊点，是指非离子表面活性剂在水或盐水溶液中加热至混浊，冷却变澄清时的温度，是非离子表面活性剂的特性参数之一)。易溶于水、乙醇和丙酮，可溶于苯、甲苯、二甲苯等，不溶于石油醚。耐酸、碱、氧化剂和还原剂。可与各类表面活性剂混合使用。

壬基酚聚氧乙烯醚－10(Igepal CO －630)：无色至淡黄色透明粘稠液体。d_4^{25} 1.060。凝固点－3℃。HLB值13.0。1%水溶液浊点52～56℃。易溶于水、乙醇、乙二醇，可溶于苯、甲苯、二甲苯等，不溶于石油醚。

由辛基酚或壬基酚在氢氧化钠(或钾)催化下，与环氧乙烷反应制得[2～4]。



印染加工中用作匀染、扩散、浸湿剂。农药、医药和橡胶工业中用作乳化剂。亦可用作家用或工业用的洗涤剂等。

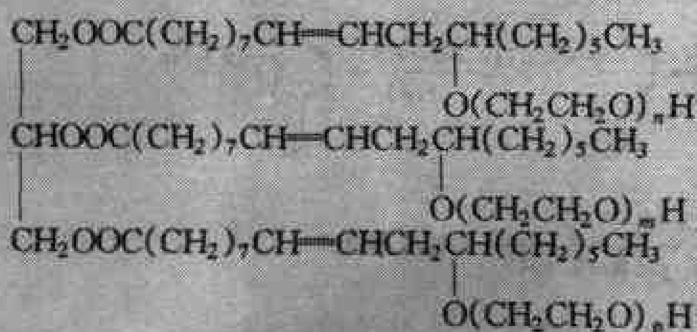
[1] 王绳武等编译．表面活性剂大全．上海：上海科学技术文献出版社，1988．421，424和764

[2] 李宗石等．表面活性剂合成与工艺．北京：轻工业出版社，1990．168～171

[3] U S Pat．2 313 477

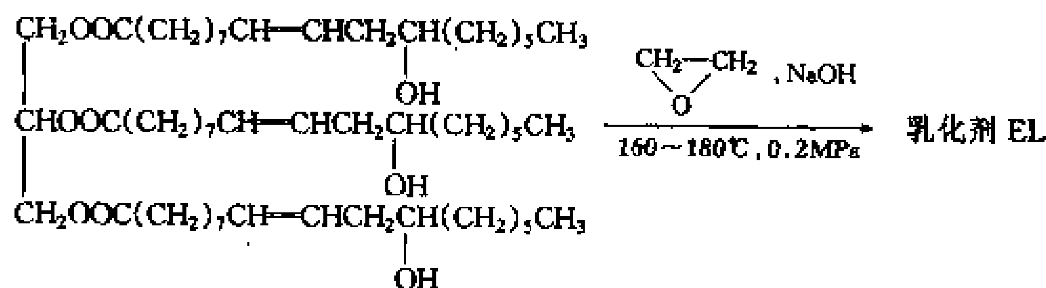
[4] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．47～48

(8) 乳化剂 EL emulsifier EL



蓖麻油聚氧乙烯醚，又称乳化剂 EL－40，国外相应商品牌号为 Emulphor EL－620。属非离子型表面活性剂。淡黄色透明粘稠液体。易溶于水，也可溶于油脂、脂肪酸以及多种有机溶剂，在冷水中的溶解度比在热水中的大，对矿物油有良好的乳化性能。1％水溶液 pH 6～8。HLB 值 13。1％水溶液浊点≥85℃。耐酸、硬水和无机盐，低温时也耐碱，但强碱能使其水解。

在氢氧化钠(或钾)催化下，蓖麻油与环氧乙烷反应制得[1,2]。

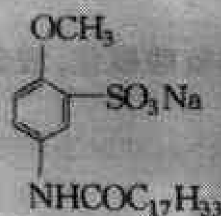


适用于各种植物油、矿物油、脂肪、蜡等的乳化。亦可用作聚丙烯腈等合成纤维的抗静电纺丝油剂的组分、农药乳化剂、羊毛梳理剂“和毛油”的组分。

[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．207～208

[2] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．59～61

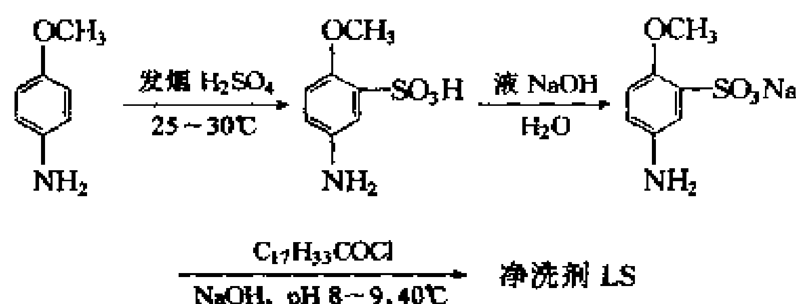
(9) 净洗剂 LS detergent LS [28930－20－0]



$C_{25}H_{40}NNaO_5S$，相对分子质量 469.64。亦称 2－甲氧基－5－油酰胺基苯磺酸钠，又名净洗剂 MA，国外相应商品名 Lissapal LS。属阴离子型表面活性剂。米棕色粉末。可溶于水，水溶液 pH 7～8。耐硬水、耐酸、耐碱和耐一般的电解质，但不能用于次氯酸盐漂白液

中。兼有乳化、匀染、柔软等性能。有良好的洗涤力和钙皂扩散力。活性物含量≥65%。

对氨基苯甲醚经发烟硫酸磺化，磺化物经液碱中和后，用油酰氯在微碱性条件下进行酰化反应，再经干燥制得[1~3]。





$$3\ C_{17}H_{33}COOH + PCl_3 \xrightarrow[0.2MPa]{55℃} 3\ C_{17}H_{33}COCl + H_3PO_3$$

精油酸　　　　　　　　　　油酰氯

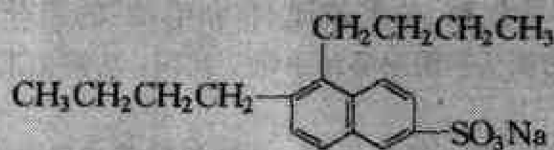
是优良的净洗剂和钙皂扩散剂。适用于毛纺织品的净洗，可以获得良好的织物手感。也适用于经活性、冰染染料等印染织物的后处理。还可作为还原、酸性染料的染色匀染剂。

[1] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．32~33

[2] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．2~4

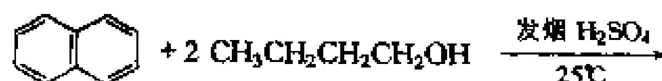
[3] 李宗石等．表面活性剂合成与工艺．北京：轻工业出版社，1990．119~120

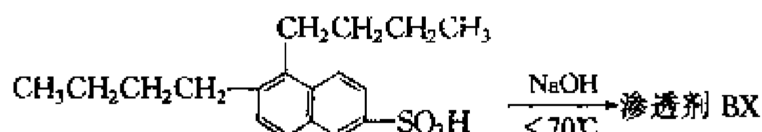
(10) 渗透剂 BX penetrating agent BX [25638－32－6]



$C_{18}H_{23}NaO_3S$，相对分子质量342.4。系统名1,2－二丁基－6－萘磺酸钠，俗名拉开粉 BX，国外相应商品名有 Nekal BX，Tinoretin NR 等。米白色粉末。属阴离子型表面活性剂。可溶于水，1%水溶液 pH 7~9。对酸、碱、硬水稳定。有效物含量60%~65%。

在硫酸催化下，正丁醇与萘进行烷基化反应，再经发烟硫酸磺化，液碱中和，干燥后制得[1~3]。





纺织印染工业中广泛用作渗透剂和润湿剂。橡胶工业中用作乳化剂和软化剂。造纸工业中用作润湿剂。

[1] Sisley J P. Encyclopedia of Surface Active agents Vol 2. New York: Chem Publ Co Inc, 1964. 373

[2] 合成材料助剂手册编写组编．合成材料助剂手册．第2版．北京：化学工业出版社，1985．170～171

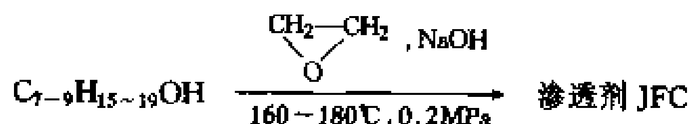
[3] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．18～19

(11) 渗透剂 JFC penetrating agent JFC



脂肪醇聚氧乙烯醚类，亦称浸湿剂 JFC，国外相应商品名 Invadine JFC[1]。属非离子型表面活性剂。可溶于水，水溶液 pH 近中性。耐酸、耐碱、耐氯、耐硬水、耐金属盐。兼有乳化洗涤性能。1%水溶液的浊点 40～50℃。可与各类表面活性剂混合使用。

由 $C_{7\sim9}$混合醇在氢氧化钠(或钾)催化下，与环氧乙烷缩合制得[2,3]。



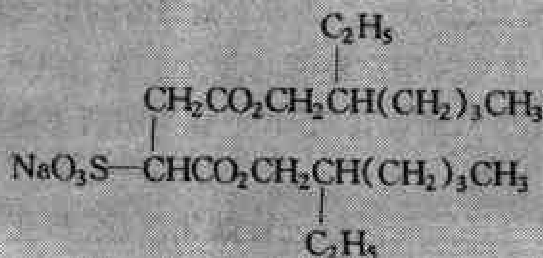
纺织工业中用作渗透剂，也可用于上浆、退浆、煮炼、漂白、炭化等工序。还用于皮革涂层的渗透剂。本品具有洗毛能力，使用后不会残留在皮毛上，无泛黄等弊病。

[1] Sisley J P. Encyclopedia of Surface Active Agents Vol 2. New York: Chem Publ Co Inc, 1964. 336

[2] 李宗石等．表面活性剂合成与工艺．北京：轻工业出版社，1990．164～167

[3] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．13～14

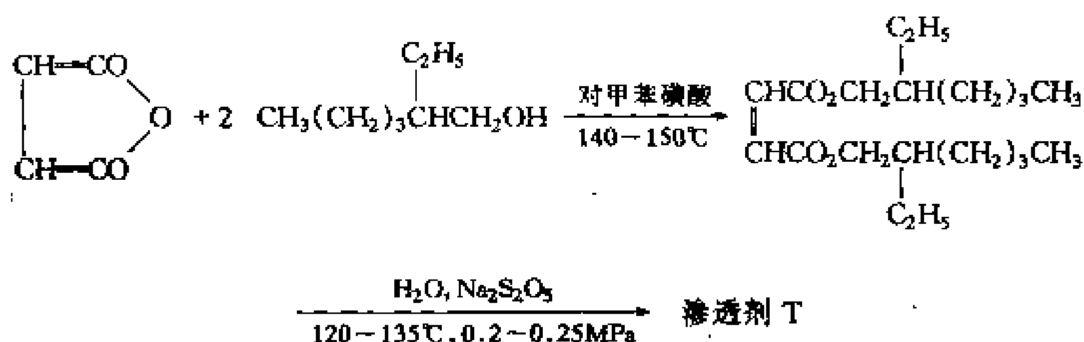
(12) 渗透剂 T penetrating agent T [577－11－7]



$C_{20}H_{37}NaO_7S$，相对分子质量 444.56。磺基琥珀酸二异辛酯钠盐，磺基琥珀酸二(2－乙基己基)酯钠盐，又称快速渗透剂 T，国外相应商品名有 Aerosol OT 和 Valsol OT 等。属阴离子型表面活性剂。淡黄色至棕黄色粘稠液

体。可溶于水，溶液呈乳白色，水中溶解度(g/L)为：15(25℃)，23(40℃)，30(50℃)，55(70℃)，易溶于乙醇、丙酮、四氯化碳和二甲苯等。不耐强酸、强碱和重金属盐。有良好的润湿性[1]、乳化性和起泡性。使用效果以温度在40℃以下，pH 5～10之间最好。

在对甲苯磺酸催化下，马来酸酐和过量的2－乙基－1－己醇高温下酯化，然后与焦亚硫酸钠的水溶液进行磺化反应制得[2～3]。用紫外线照射可以提高磺化产率[4]。



经渗透剂T处理的棉、麻和粘胶制品，可不经煮炼直接进行漂白、染色，印染后的织物手感柔软，是纺织印染工业中常用的渗透剂。亦可用于石棉加工行业。

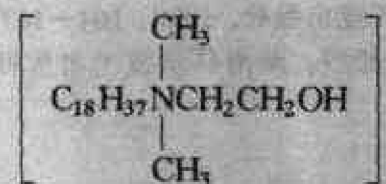
[1] Caryl C R. Ind Eng Chem, 1941, 33: 731

[2] U S Pat. 2 176 423

[3] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．14～16

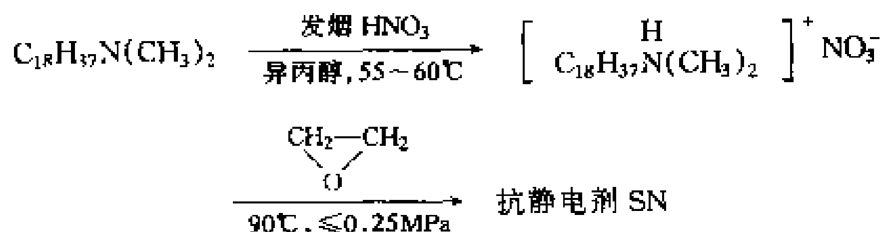
[4] U S Pat. 2 879 214

(13) 抗静电剂 SN antistatic agent SN [2764－13－8]



$C_{22}H_{48}N_2O_4$，相对分子质量404.62。硝酸二甲基十八烷基羟乙基铵，国外相应商品名Catanac SN。属阳离子型表面活性剂。棕红色油状粘稠物。可溶于水，易溶于丙酮、苯、氯仿和DMF等。对5%的酸或碱稳定，当温度升至180℃以上则要分解。工业品中活性物含量≥55%，pH 6～8。能与阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂混合使用，不宜与阴离子表面活性剂混用。

将二甲基十八烷基胺在异丙醇溶剂中与发烟硝酸进行盐化反应，盐化物再与环氧乙烷加成制得[1～4]。



适用于作涤纶、维纶、氯纶等合成纤维的纺丝静电消除剂，丁腈橡胶制件纺丝皮辊的静电消除剂，塑料制品的静电消除剂等。

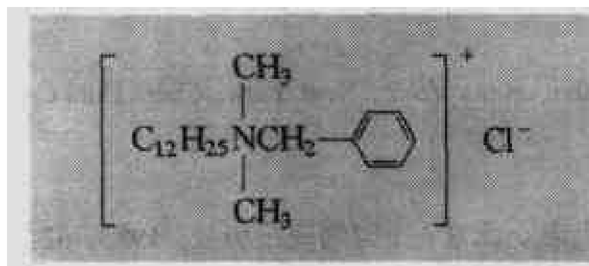
[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．282～283

[2] 合成材料助剂手册编写组编．合成材料助剂手册．第 2 版．北京：化学工业出版社，1985．832～833

[3] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第 4 集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．214～215

[4] 李宗石等．表面活性剂合成与工艺．北京：轻工业出版社，1990．214～215

(14) 匀染剂 1227 levelling agent 1227 [7281－04－1]



$C_{21}H_{38}ClN$，相对分子质量 339.96。氯化二甲基十二烷基苄基铵，又称匀染剂 TAN，国外相应商品名有 OspintTAN 和 Levegal PAN 等。属阳离子型表面活性剂。淡黄色粘稠透明液体。可溶于水，水溶液 pH 6～8。耐酸、耐硬水，但不耐碱。工业品中活性物含量一般≥45%。有杀菌能力。可与阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂混合使用，不可单独与阴离子助剂或阴离子染料混用，但当一定量的非离子表面活性剂存在时，也可和阴离子化合物混用。

由二甲基十二烷基胺与氯化苄反应制得[1～4]。



可作为阳离子染料对腈纶染色时的匀染剂，也可用于阳离子染料的印花，还用于腈纶纤维纺织加工前的柔软和抗静电处理。作为消毒杀菌剂，用于餐具、医疗器械、伤口灌洗等。

[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．107

[2] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第 4 集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．51

[3] 李宗石等．表面活性剂合成与工艺．北京：轻工业出版社，1990．214～215

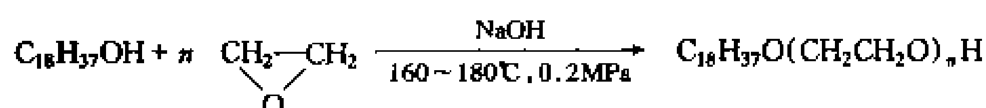
[4] 禹茂章主编．世界精细化工手册 续编．北京：化学工业部科学技术情报研究所编辑出版，1986．623～624

(15) 匀染剂O levelling agent O [9004－98－2]



属脂肪醇聚氧乙烯醚类，又称平平加O，国外相应商品名 Peregal O。属非离子型表面活性剂。白色块状或片状物。可溶于水，1%水溶液 pH 5.5～7。0.5%盐水溶液浊点 90.0～94.0℃。在冷水中的溶解度比在热水中的大。耐酸、耐碱、耐硬水、耐热、耐金属盐等。具有乳化、扩散、渗透、匀染、润湿等性能。

在氢氧化钠催化下，由十六至十八醇和环氧乙烷反应制得[1～4]。现以十八醇为例，反应式如下：



印染工业中作匀染剂。也是常用的水包油(O/W)型乳化剂。可与各类表面活性剂同浴使用。

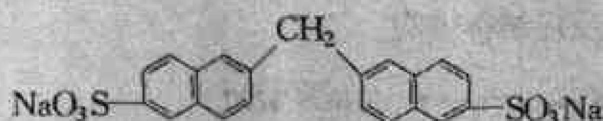
[1] Sisley J P. Encyclopedia of Surface Active agents Vol 2. New York: Chem Publ Co Inc, 1964. 293, 400

[2] Fr Pat. 727 202

[3] 俞志明主编．中国化工商品大全 上册．北京：中国物资出版社，1988．627～628

[4] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．43～44

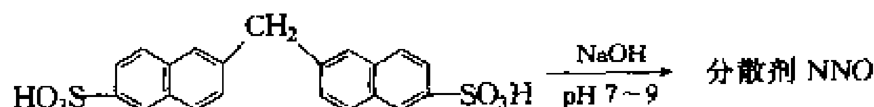
(16) 分散剂NNO dispersant NNO [26545－58－4]



$C_{21}H_{14}Na_2O_6S_2$，相对分子质量 478.44。亚甲基二萘磺酸钠，亦称分散剂N，扩散剂NNO或扩散剂N，国外相应商品名有 Tamol N, Tamol NNO, Selamol WS 等。属阴离子型表面活性剂。米黄色粉末。易溶于水，1%水溶液 pH 7～9。耐酸、耐碱、耐硬水、对羊毛、锦纶纤维有亲和力。产品硫酸钠含量≤3。

萘与浓硫酸进行磺化反应，再经水稀释使酸度在24%左右，然后与甲醛缩合，缩合物经石灰或液碱中和后制得[1,2]。





用作分散染料、还原染料中的分散剂，也用作毛、丝混纺织物的染色，皮革染色的分散剂，印花色浆的稳定剂，水泥减水剂。

[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．252～253

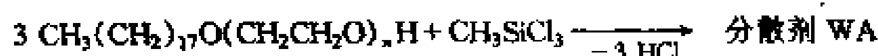
[2] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．65～66

(17) 分散剂 WA dispersant agent WA



硬脂醇聚氧乙烯醚硅烷。淡黄色透明液体。属非离子型表面活性剂。易溶于水。具有低起泡、高分散能力，能使悬浮液、乳状液的分散稳定。能与各类表面活性剂混用。耐酸、耐碱以及耐各类无机盐。1%水溶液浊点 80～90℃。pH 7～8。工业产品有效成分含量约 25%。

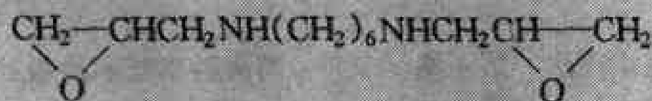
将匀染剂 O 与一甲基三氯硅烷在 50～60℃条件下缩合，再经稀释、中和、漂白后制得[1]。



用于毛/腈、涤/腈混纺织物及丝绸等的染色。也用作酸性染料和阳离子染料的防沉淀剂，真丝煮炼剂，涤、棉、绸染色用的匀染剂。

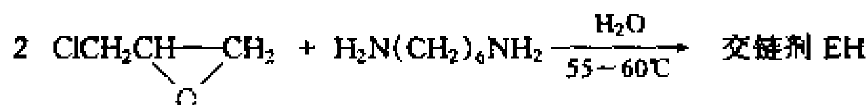
[1] 俞志明主编．中国化工商品大全 上册．北京：中国物资出版社，1988．638～639

(18) 交链剂 EH crosslinking agent EH



$C_{12}H_{24}N_2O_2$，相对分子质量 218.33。亦称 101 交链剂 H。浅棕色粘稠液体。可与水混溶。产品 pH 2～5。有效物含量 35%～40%。不耐碱，不耐高温。是一种具有反应性官能团的低分子缩合物，能与织物进行交链反应。

在环氧氯丙烷中，滴加己二胺的水溶液至反应物透明粘稠，然后加入浓盐酸调节反应物 pH 2～5 后制得[1,2]。

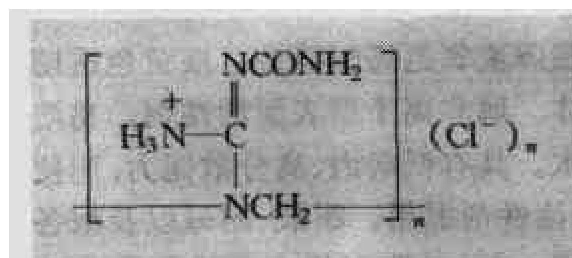


涂料印花中用作交链剂，能与印花浆料中的粘合剂形成网状结构的固着膜，以提高涂料印花的耐磨、耐括搓牢度，同时，有助于印花浆料的均匀性，使印花给色量提高。也可用作硫化、酸性交链型染料等的固色，可提高染料的耐湿处理牢度。

[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．153～154

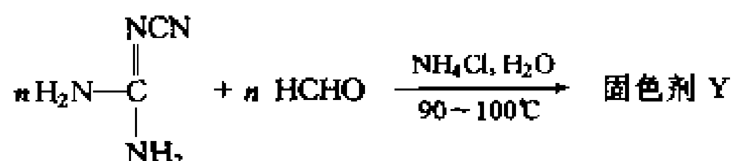
[2] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．157～158

(19) 固色剂 Y fixing agent Y [26591－12－8]



又称固色剂420，国外相应商品名 Sandofix WS。有粉末和水溶液两种，可与水混溶，溶液为无色透明粘稠液体。属阳离子树脂型表面活性剂，可与非离子表面活性剂混用。遇硬水、强酸、强碱、次氯酸盐等产生沉淀。液体固色剂 Y 含固量约为50%。

将双氰胺、甲醛、氯化铵混合，在90～100℃下反应制得[1～4]。



主要用作直接染料和酸性染料的固色。棉布、丝绸、人造棉等经染色后用固色剂 Y 处理，可增加水洗、皂洗牢度，针织内衣等织物经固色剂 Y 处理可提高耐汗渍及耐磨耐熨烫牢度。亦可用作纸张染色的固色。

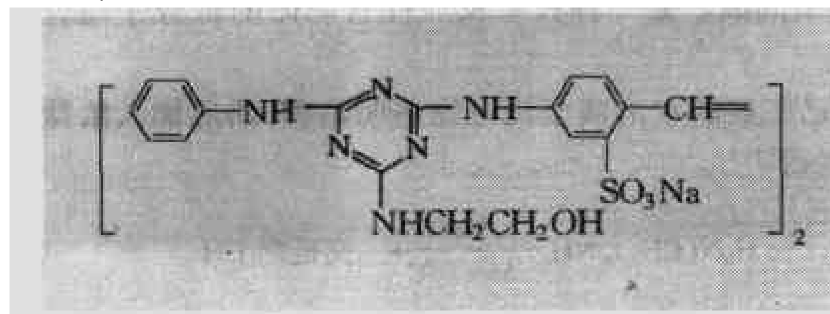
[1] 俞志明主编．中国化工商品大全　上册．北京：中国物资出版社，1988．662

[2] C A. 68, 14 025 c

[3] Brit Pat. 1 146 484

[4] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．152～153

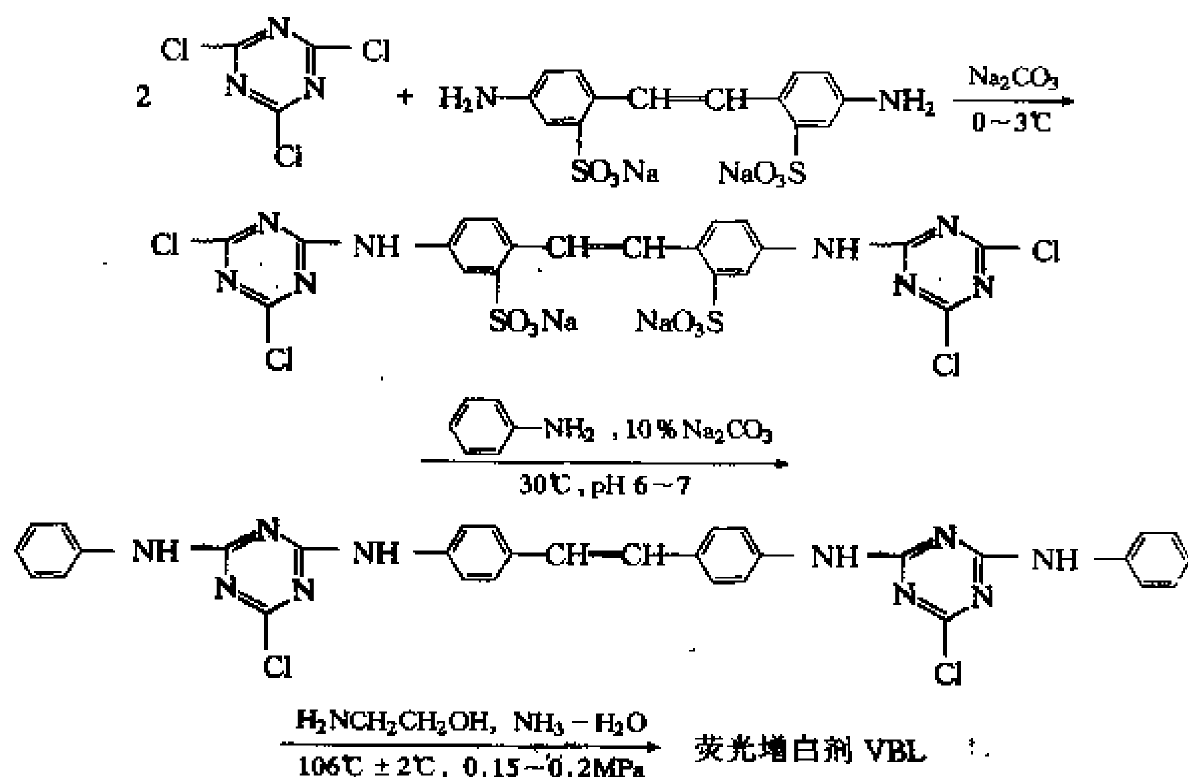
(20) 荧光增白剂 VBL fluorescent brightener VBL [1264－32－0]



$C_{36}H_{34}N_{12}Na_2O_8S_2$，相对分子质量872.85。国外相应商品名 Leucophor BCR。淡黄色粉末，色光为青光微紫。属阴离子型表面活性剂。是二苯乙烯

三嗪型荧光增白剂系列中的主要品种。可溶于 80 倍量以上的软水中，溶液呈微碱性或中性。耐酸至 pH 6，耐碱至 pH 11，不耐铜、铁等金属离子。可与阴离子型或非离子型表面活性剂，直接、酸性等阴离子型染料、颜料等混用，但不宜与阳离子型表面活性剂或染料同浴使用。

由 4,4′－二氨基二苯乙烯－2,2′－二磺酸钠（即 DSD 酸钠盐）溶液与三聚氯氰，在低温下缩合，生成含有四个氯原子的对称荧光体，后者与苯胺缩合，生成含有两个氯原子的缩合物，然后再与一乙醇胺和氨水在加热下密闭反应制得[1~3]：



主要用于纤维素织物和纸张的增白，浅色纤维素织物的增艳。当生产荧光增白剂时，泛黄指标高，产品添加比标准品更多的元明粉（硫酸钠）可制成荧光增白剂 BSL，主要用于纸张的增白。

[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：化学工业部沈阳化工研究院出版，1985．218~221

[2] 俞志明主编．中国化工商品大全　上册．北京：中国物资出版社，1988．651

[3]唐振球等编著．化工小商品生产法　第 4 集．长沙：湖南科学技术出版社，1993．168~170

(21) 荧光增白剂 DT fluorescent brightener DT [12224－12－3]



$C_{18}H_{14}N_2O_2$，相对分子质量290.32。又称涤纶增白剂DT，国外相应商品名 Uvitex ER 等。属二苯并噁唑型荧光增白剂。纯品为米黄色粉末。mp 184～185℃。不溶于水，可溶于热的DMF。耐酸值 pH 2，耐碱值 pH 10。市售商品为：颗粒细度≤3μm，有效成分约 10%的水分散液，可以用水以任何比例稀释。

工业上用硼酸为催化剂，二甲苯作溶剂，在氮气保护下，由邻氨基对甲酚与 α－羟基丁二酸在高温下脱水、环化后，蒸馏分出二甲苯溶剂，再经 DMF 重结晶制得[1-3]。



主要用于涤纶、锦纶等合成纤维的增白，或合成纤维与棉、毛混纺织物的增白。

[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．230～231

[2] 俞志明主编．中国化工商品大全 上册．北京：中国物资出版社，1988．648

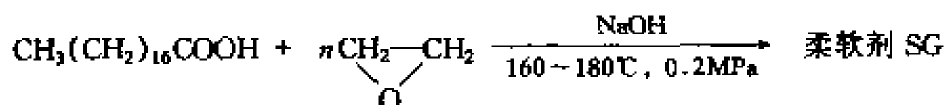
[3] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1993．176

(22) **柔软剂 SG** softening agent SG



又称柔软剂 SME－4，亦称硬脂酸聚氧乙烯酯，国外相应商品名 Soromine SG。属非离子型表面活性剂。米黄色粘稠液或膏状物。可溶于水、乙醇、乙醚、丙酮和甲苯。可与各类表面活性剂混用。水溶液 pH 6～8。皂化值 80～95。HLB 值 10.0。

由硬脂酸在氢氧化钠（或钾）催化下，与环氧乙烷反应制得[1-3]。



具有良好的渗透性，并兼有柔软平滑作用，在纺织工业中可用作腈纶、丙纶等合成纤维的油剂组分。也用作合成纤维和粘胶织物的柔软剂。还是消泡平滑剂和泡丝剂的组分。

[1] 合成材料助剂手册编写组编．合成材料助剂手册．第2版．北京：化学工业出版社，1985．839～840

[2] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．107～108

[3] 俞志明主编．中国化工商品大全　上册．北京：中国物资出版社，1988．684

(23) 防水剂 CR waterproofing agent CR



$C_{18}H_{36}Cl_4Cr_2O_3$，相对分子质量546.26。国外相应商品名 Phobotex CR。属阳离子型表面活性剂。绿色透明粘稠液体（异丙醇溶液）。含固量≥30%。耐一般无机酸至pH 4，不耐碱，不耐高温，不耐大量硫酸盐等，在水中可引起水解，故配成溶液后宜在数小时内使用。

三氧化铬在异丙醇－盐酸溶液中还原，中间产物与硬脂酸络合制得[1,2]。



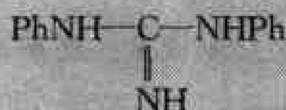


主要用于棉、麻、丝、毛以及合成纤维的防水处理，也可用于皮革、纸张、玻璃纤维的防水处理。除防水性能外，本品还兼有柔软、防霉、防污等特性。

[1] 化学工业部沈阳化工研究院编．纺织染整助剂品种手册．沈阳：沈阳化工研究院出版，1985．422

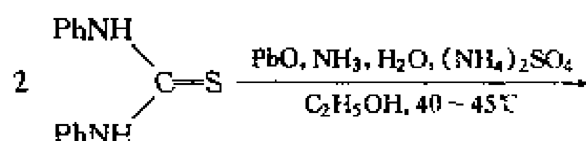
[2] 唐振球等编著．化工小商品生产法　第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．124

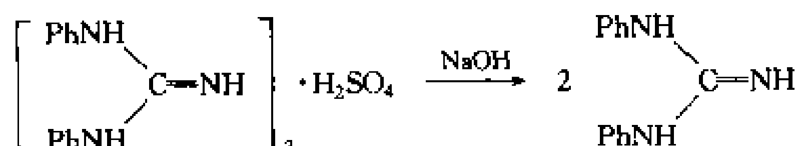
(24) 促进剂 D accelerator D [102－06－7]



$C_{13}H_{13}N_3$，相对分子质量211.26。又称二苯胍(diphenyl guanidine)，缩写DPG，国外相应商品名有Pannac DPG，Eveite D等。白色粉末。mp150℃（工业品不低于144℃），约170℃分解。不溶于水和汽油，可溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯、氯仿和甲苯等。对皮肤有刺激性。

由 *N*，*N'*－二苯基硫脲在氨水、硫酸铵存在下，与氧化铅反应制得二苯胍硫酸盐，再经氢氧化钠中和后制得[1~4]。





主要用作天然橡胶和合成橡胶的中速硫化促进剂，硫化临界温度为141℃，使用时需配用氯化锌。常用作噻唑类、秋兰姆类及次磺酸类促进剂的活性剂。本品能使胶乳增稠，引起胶凝，一般不用于胶乳、胶料。

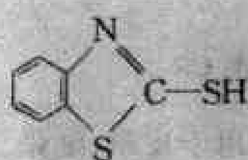
[1] 合成材料助剂手册编写组编．合成材料助剂手册．第2版．北京:化学工业出版社，1985．731～733

[2] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册:有机化工原料 下册．北京：化学工业出版社，1991．424～426

[3] Ferris A F, Schutz, J Org Chem, 1963, 28: 71

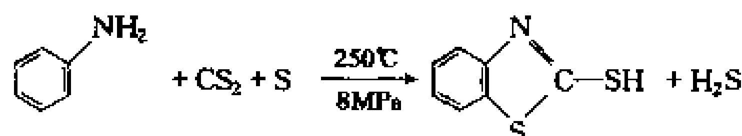
[4] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．381～383

(25) 促进剂 M accelerator M [149－30－4]

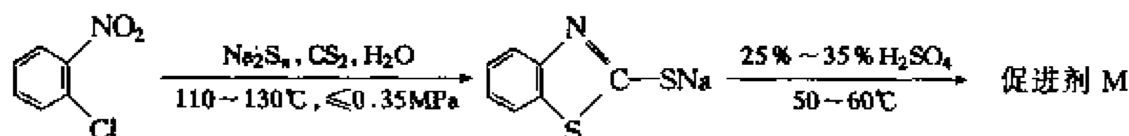


$C_7H_5NS_2$，相对分子质量 167.25。系统名 2－巯基苯并噻唑(2－mercaptobenzothiazole)，缩写 MBT，国外相应商品名有 Captax 等。淡黄色单斜针状或片状晶体。味苦，有微臭，无毒。mp180.2～181.7℃(工业品 mp≥171℃)。不溶于水和汽油，略溶于苯，可溶于乙醇、氯仿，易溶于丙酮、醋酸乙酯等。遇明火易燃，呈粉尘状时，爆炸下限为 $21g/m^3$。

工业上由苯胺、二硫化碳、硫磺在高温高压下反应制得[1~3]。



或将邻硝基氯苯、多硫化钠、二硫化碳在加热加压下缩合，生成 2－巯基苯并噻唑的钠盐，后者经硫酸酸化制得[4~6]。



是通用型橡胶促进剂。对天然橡胶和一般采用硫磺硫化的合成橡胶有快速促进作用。硫化临界温度为 125℃。因味苦，不宜用于制造与食品接触的橡胶制品。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编．化工产品手册：有机化工原料 下册．北

京：化学工业出版社，1985，538

[2] 合成材料助剂手册编写组编．合成材料助剂手册．第2版．北京：化学工业出版社，1985．706～711

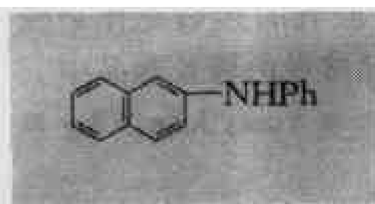
[3] U S Pat. 2 730 528

[4] U S Pat. 3 031 073

[5] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．383～386

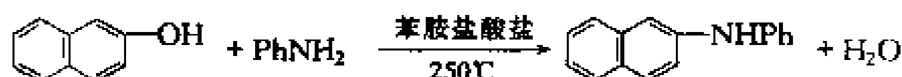
[6] 同[1]，538～539

(26) 防老剂 D antioxidant D [135－88－6]



$C_{16}H_{13}N$，相对分子质量219.29。系统名 *N*－苯基－2－萘胺（*N*－phenyl－2－naphthamine），又称防老剂丁，尼奥宗D。浅灰色针状晶体，在空气中或日光下转为灰红色。mp108℃。bp395.5℃。不溶于水和汽油，易溶于丙酮、醋酸乙酯、苯和二硫化碳等。对皮肤有刺激性。

在苯胺盐酸盐催化剂存在下，2－萘酚和苯胺在高温下缩合制得[1～3]。



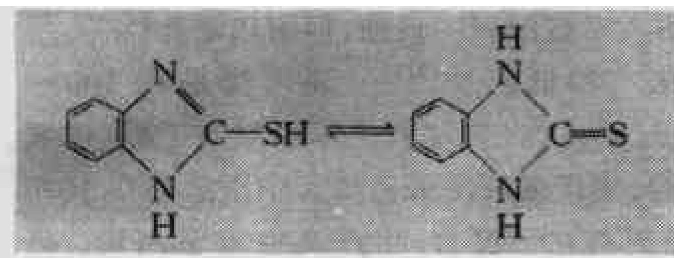
是通用型防老剂。对热、氧气、屈挠及一般老化有良好的保护作用。对天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶的硫化速度无影响，由于在日光下本品呈灰红色，故不适用于白色及浅色橡胶制品。主要用于轮胎、胶管、胶带、胶鞋、电线电缆绝缘层等橡胶制品的加工。

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编辑出版．世界精细化工手册．北京：1985．550～551

[2] 合成材料助剂手册编写组编．合成材料助剂手册．第2版．北京：化学工业出版社，1985．369～370

[3] 唐振球等编著．化工小商品生产法 第4集．长沙：湖南科学技术出版社，1990．342～344

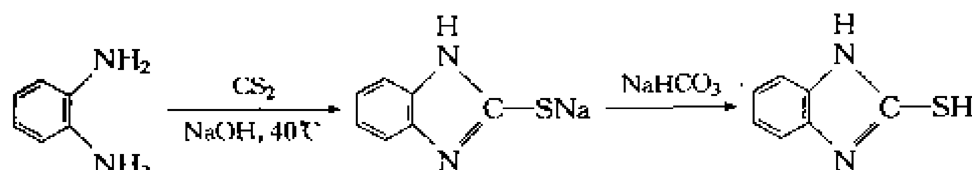
(27) 防老剂 MB antioxidant MB [538－39－1]



$C_7H_6N_2S$，相对分子质量150.2。系统名2－巯基苯并咪唑（2－mercaptobenzimidazole），由于存在互变异构体，故又称为邻亚苯基硫脲（*o*－phenylene thiourea）。白色或浅黄色晶体或粉末，有苦味，无毒。mp≥285℃。从95%乙醇中重结晶得闪光片

状晶体，mp303～304℃。微溶于水，可溶于乙醇、丙酮和乙酸乙酯，不溶于四氯化碳和苯。

由邻苯二胺与二硫化碳在碱性介质中环化制得[1-3]。



用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的抗氧剂。当与酚类抗氧剂并用时，可获得明显的协同效果。防老剂 MB 的锌盐(MBZ)对天然胶乳的热敏化作用较强，主要用作胶乳防老剂。本品有苦味，不宜用于与食品接触的橡胶制品中。

[1] Van Allan J A, et al. Organic Syntheses Coll Vol 4. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963. 569－570

[2] 章思规等主编．精细有机化工制备手册．北京：科学技术文献出版社，1994．614

[3] 化学工业部科学技术情报研究所编辑出版．世界精细化工手册．北京：1985．707～708

(十七) 高分子化合物

(1) **聚乙烯** polyethylene [9002－88－4]



英文缩写 PE。乙烯的均聚物，也包括乙烯与少量 α－烯烃的共聚物。品种牌号有多种，分类方法也有多种。按密度分为高密度(0.941～0.965 g/cm^3)、中密度(0.926～0.940 g/cm^3)和低密度(0.910～0.925 g/cm^3)聚乙烯。按生产方法分为高压、中压和低压聚乙烯。按分子量分为低分子量(重均分子量＜1 万)、普通分子量(1～100 万)和超高分子量 (＞100 万)聚乙烯。品种不同，性质也有些差异。它们都是无臭、无味、无毒、白色或乳白色的颗粒或粉末。都具有优良的耐低温性能，最低使用温度可达－70～－100℃，可在 80～100℃长期使用。常温下不溶于一般有机溶剂。吸水性小。透气性低。具有良好的力学性能、电绝缘性能及化学稳定性，能耐大多数酸碱的侵蚀，但耐热老化性差。

生产方法有高压法[1,2]、中压法[1]和低压法[1,3]。高压法是在 100～300MPa 压力下，100～250℃，在有机过氧化物(如过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化 3,5,5－三甲基己酰等)存在下聚合，生产低密度聚乙烯。中压法是在 10～100MPa 压力和 $TiCl_4-AlEt_2Cl$ 催化剂存在下聚合，生产高密度聚乙烯。低压法是在＜2MPa 压力下，60～150℃及 $TiCl_4-AlEt_3$ 存在下聚合，生产高密

度聚乙烯。

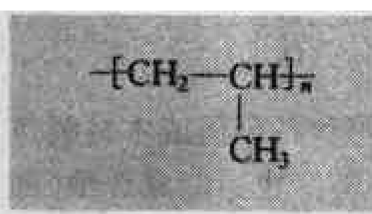
聚乙烯是目前生产量最大的优质高分子材料，聚乙烯塑料在世界塑料总产量中居首位。低密度聚乙烯主要用于薄膜、涂层等软质制品。高密度聚乙烯主要用于制瓶、箱等硬质制品，还可制成纤维（称乙纶），用于生产渔网、绳索等。

[1] 化学工业出版社组织编写．化工生产流程图解 下册．增订二版．北京：化学工业出版社，1984．286～319

[2] 北京石油化工总厂编．高压法聚乙烯．北京：化学工业出版社，1979．2～26

[3] 安徽省化工研究所编．低压聚乙烯生产与操作．北京：石油化学工业出版社，1976．162～286

(2) 聚丙烯 polypropylene [9003－07－0]



英文缩写 PP。丙烯的均聚物，也包括丙烯与少量乙烯的共聚物。重均分子量约为 30～70 万。有等规、间规和无规三种构型。工业产品以等规聚丙烯为主要成分，白色蜡状颗粒，无臭无毒，熔融温度 164～170℃。纯的等规聚丙烯 mp176℃。质轻，密度为 $0.89 \sim 0.91 g/cm^3$，是最轻的通用塑料。耐热性好，在无外力作用下，150℃ 不变形，连续使用温度可达 120℃，制品可用蒸汽消毒是其突出的优点。吸水性<0.02%。耐 80℃ 以下的酸、碱以及多种有机溶剂。具有良好的耐弯曲疲劳性，有的制品能经受几十万次的折叠弯曲而不损坏。但耐低温冲击性差，较易老化。

可通过溶剂法[1,2]（泥浆法）、本体法[3]和气相法[4]聚合生产。其中溶剂法最早工业化，也是迄今生产量最大的方法，它是在 Ziegler － Natta 型催化剂［最典型是 $TiCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ 和 $TiCl_3-(C_2H_5)_3Al$］作用下聚合，常用溶剂有己烷、庚烷等。

主要用于制作注射成形制品，如容器、周转箱等；也可制成薄膜，为重要包装材料；还可制成聚丙烯纤维（称丙纶），以制作装饰布、地毯、蚊帐、工作服、渔网等。

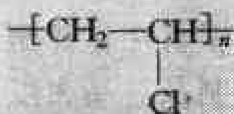
[1] 北京石油化工总厂编．聚丙烯．北京：化学工业出版社，1980．33～35

[2] 佐伯康治著．聚合物制造工艺．杨大海译．北京：石油化学工业出版社，1977．113～133

[3] 李玉贵等编．液相本体法聚丙烯生产及应用．北京：中国石油化工出版社，1992．84～126

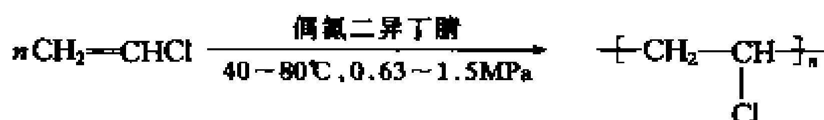
[4] 戈锋慧星编．国外聚烯烃生产技术进展．上海：上海科学技术文献出版社，1982．205～210

(3) 聚氯乙烯 polyvinyl chloride [9002－86－2]



英文缩写 PVC。氯乙烯的均聚物。工业生产的 PVC 分子量一般为 5～12 万。无定形的白色粉末，无固定熔点，80～85℃ 开始软化，130℃ 变为粘弹态，160～180℃开始转为粘流态，使用温度一般为 -15～60℃。密度 1.35～1.45g/cm³。溶于环己酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺等。在火焰上能燃烧，并放出氯化氢，离开火焰即熄灭。对酸、碱、盐、氧化剂、还原剂均稳定，对光和热的稳定性较差。电绝缘性和机械性能较好。

可利用悬浮聚合[1,2]、乳液聚合[3]或本体聚合[4]生产，但以悬浮聚合为主。



聚氯乙烯树脂可制成硬质塑料和软质塑料。前者可代替金属或木材制作各种管材、型材及建筑材料，后者可制作薄膜、泡沫制品等。也可制成纤维(称氯纶)，用于制造过滤材料等。

[1] 伯吉斯 R H 主编．聚氯乙烯的制造与加工．云翔译．北京：化学工业出版社，1987．5～29

[2] Overberger C G. Macromolecular Syntheses Coll Vol 1. New York: John Wiley and Sons Inc, 1977. 195～197

[3] Sandler S R, et al. Polymer Syntheses. New York: Academic Press, 1977. 348～360

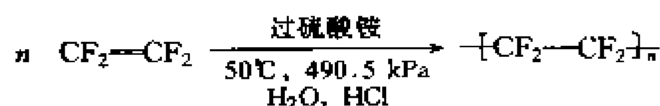
[4] 佐伯康治著．聚合物制造工艺．杨大海译．北京：石油化学工业出版社，1977．220～230

(4)聚四氟乙烯 polytetrafluoroethylene [9002-84-0]



英文缩写 PTFE。无臭、无味、无毒的白色粉状物。分子量一般为数百万。结晶度一般为 90%～95%。熔融温度为 327～342℃。密度平均为 2.2g/cm³。耐高低温性能优异，可在 -268℃ 低温下短期使用，260℃ 高温下长期使用。400℃ 以上分解出有毒气体。化学稳定性优异，在高温下也不与强酸、强碱和强的氧化剂反应，即使在“王水”中煮沸也无变化，故有“塑料王”之称。只有熔融的碱金属和高温高压下的氟，才能对其发生轻微的腐蚀作用。不溶于所有常用的无机或有机溶剂中，也不发生溶胀。介电性能优异。润滑性能好。表面不粘，几乎所有粘性物质均不能粘附在其表面上。一般不燃。具有十分良好的耐气候性。但刚性、耐磨性和压缩强度较差，在负荷和高速条件下尺寸不稳定。

工业上采用悬浮聚合法或乳液聚合法生产[1,2]：



聚四氟乙烯制作的耐高低温材料、耐腐蚀材料、绝缘材料、防粘涂层等，应用于航天、原子能、电气、电子、化工、仪器仪表等工业部门。还可制成纤维(称氟纶)，用于制作宇宙航行服、防护服、耐高温防腐滤布及传送带等应用于尖端科学、国防工业及有特殊要求的部门。

[1] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．726

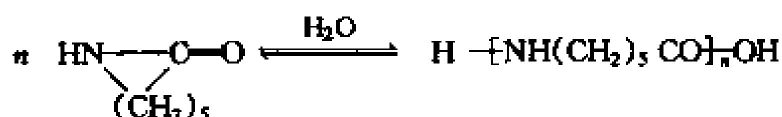
[2] 缪京媛等编．氟塑料：加工与应用．北京：化学工业出版社，1987．6～12

(5) 尼龙－6 nylon－6 [25038－54－4]

$\text{-[NH(CH}_2)_5\text{CO]}_n\text{-}$

又称耐纶－6或聚酰胺－6，亦称聚己内酰胺(polycaprolactam)。中国称为锦纶。纤维用尼龙－6分子量一般为1.4～2万，塑料用一般为3万。半透明或不透明的乳白色晶体。mp215℃，分解温度>300℃。能耐碱及大多数盐类。溶于甲酸、乙酸、三氟乙酸、苯酚和间甲苯酚等。耐光性差。吸湿性强，平衡吸水率>3.5%。其制品尺寸稳定性差。

工业上采用水解聚合的方法制备[1]。在水作用下，于260℃左右反应，转化率为85%～90%。



也可通过阴离子聚合方法制备[2]，此法用于制备尼龙－6塑料，所得产物称为浇铸尼龙－6(monomer cast nylon 6，MC尼龙－6)。

是一种性能优良的合成纤维，用于制造袜类、针织品、混纺织物、工业用布及轮胎帘子线、渔网、缆绳等。也可用作工程塑料，制作机械强度高、耐磨性好、耐腐蚀的各种机械、化学和电气零件，如轴承、齿轮、滑轮、垫片等，MC尼龙－6则宜制作大型器件。

[1] 北京合成纤维实验厂编．锦纶生产．北京：石油化学工业出版社，1976．20～28

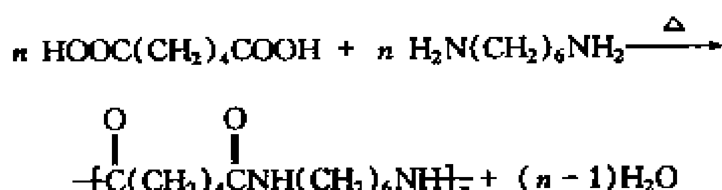
[2] Sandler S R, et al. Polymer Syntheses Vol 1. New York: A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, 1974. 103～104

(6) 尼龙－66 nylon－66 [32131－17－2]



又称耐纶－66或聚酰胺－66。纤维用尼龙－66分子量一般为2～3万。白色半透明或不透明固体，通常是部分结晶的。软化点220℃，mp255～260℃，使用温度－60～110℃。密度1.13～1.16g/cm³。耐稀无机酸、碱及一般有机溶剂。溶于甲酸(含水40%)、乙酸(含水40%)、苯酚、甲苯酚等。

工业上由己二酸与己二胺先制成尼龙－66盐，然后熔融缩聚制备[1,2]：



可制作纤维和塑料。纤维是合成纤维中性能优良的品种之一，用于制作服装、家庭装饰物等。塑料广泛用于制造机械、汽车、化学与电气装置的零件，如齿轮、滑轮、高压密封圈、电缆包层等。也可制成薄膜用作包装材料。

[1] 辽阳石油化纤公司等编．锦纶66生产基本知识．北京：纺织工业出版社，1987．19～97

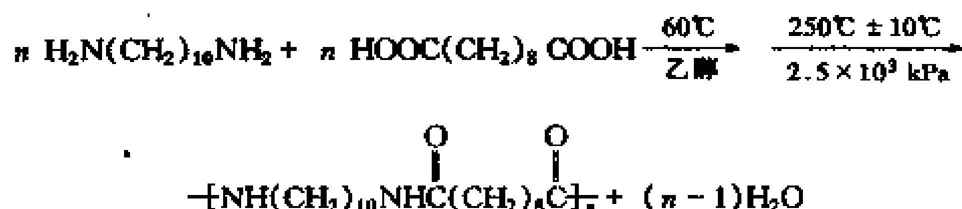
[2] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．736～738

(7) 尼龙－1010 nylon 1010



又称耐纶－1010或聚酰胺－1010。半透明的颗粒。mp200～210℃，热分解温度＞350℃，长期使用温度宜在80℃以下。耐寒性良好，一般在－60℃不致发脆，仍可保持一定的机械强度。具有自润滑性和高度耐磨性，耐磨效果为铜的8倍。具有良好的消音性。具有高度延伸性，拉伸时能引起分子定向，使其强度增加。溶于浓硫酸、甲酸、苯酚等。

工业上由癸二胺和癸二酸先制成尼龙－1010盐，然后缩合聚合制备[1,2]：

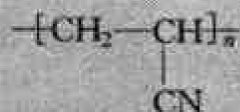


尼龙－1010可代替铜和其它金属做成各种机械零件、电机零件、高压密封圈等，还可用于金属表面的防腐及耐磨涂层等。

[1] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．667～669

[2] 化学工业出版社组织编写. 化工生产流程图解 下册. 增订二版. 北京: 化学工业出版社, 1984. 424~427

(8) 聚丙烯腈 polyacrylonitrile [25014-41-9]



英文缩写 PAN。丙烯腈的聚合物。白色或略带黄色的粉末状物质。玻璃化温度 75~100℃,软化温度 220~230℃,同时分解。溶于硫氰酸盐、过氯酸盐、氯化锌等无机盐的浓水溶液,也溶于二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、环丁砜等极性有机溶剂。

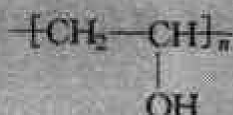
多采用溶液聚合或乳液聚合生产。由于聚丙烯腈主要用于制造纤维,但其弹性、染色性和耐磨性均较差,故丙烯腈多与其它单体共聚以进行改性[1,2]。例如,与乙烯基吡啶共聚可改进染色性;与丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯共聚可改进溶解性和柔软性。

丙烯腈与其它单体共聚制得的聚丙烯腈纤维,中国商品名为腈纶。因其柔软性和保暖性好,近似于羊毛,俗称"合成羊毛"。腈纶可与羊毛、棉等天然纤维以及合成纤维混纺制作各种衣料、人造毛皮、地毯等。

[1] 伍铃子编. 丙烯腈聚合及原液制备. 北京: 纺织工业出版社, 1981. 51~111

[2] 上海纺织工学院编. 腈纶生产工艺及其原理. 上海: 上海人民出版社, 1976. 26~38

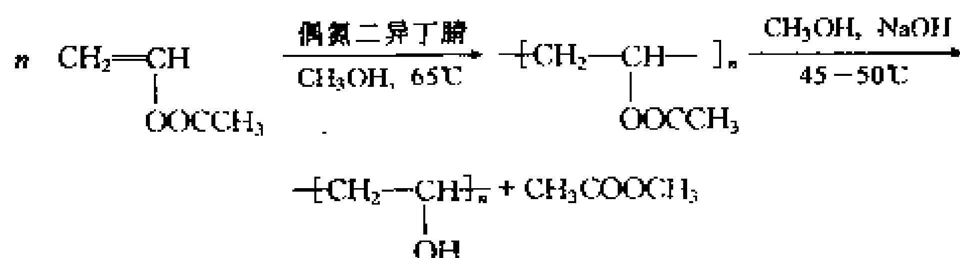
(9) 聚乙烯醇 polyvinyl alcohol [9002-89-5]



英文缩写 PVA。由聚乙酸乙烯酯醇解制得的一种水溶性聚合物。商品是白色到浅黄色粉末。根据聚乙烯醇羟基在空间排布位置不同,有等规、间规和无规三种不同构型。有高度结晶性,完全非晶态的聚乙烯醇在常温下并不存在。结晶部分的密度为 1.345g/cm³,非晶态部分的密度为 1.269 g/cm³,市售 PVA 的结晶度通常约为 30%,密度约为 1.293 g/cm³。溶于水、乙二醇、甘油等多元醇及二甲基亚砜等,不溶或难溶于烷烃、芳烃、酮、酯及高级一元醇等。受热软化,稳定使用温度 120~140℃。溶液遇碘液变深蓝色,受热后颜色消失而冷却后又重现。

PVA 工业品牌号很多,通常是根据醇解度分为全部醇解物(醇解度在 98%以上)和部分醇解物(醇解度在 87%~89%);或根据聚合度分为低粘度(聚合度 500 左右)、中粘度(聚合度 1700 左右)和高粘度(聚合度 2000 左右)聚乙烯醇。

工业上由乙酸乙烯酯聚合然后醇解制备[1,2]:



聚乙烯醇作为粘合剂、分散剂用于纤维加工、纸加工、薄膜、印刷电路等；也用于生产聚乙烯醇缩甲醛纤维及制造聚乙烯醇缩醛树脂。

[1] 李升基著．维尼纶　上册．冯宝胜译．北京：纺织工业出版社，1985．222～268

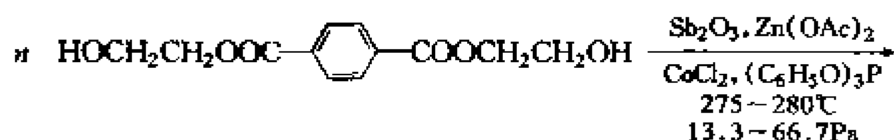
[2] 马延贵等编．聚乙烯醇生产技术．北京：纺织工业出版社，1988．229～336

(10) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 polyethylene terephthalate [25038－59－9]



英文缩写 PET。纤维用 PET 平均聚合度约为 100，分子量约为 2 万；薄膜用 PET 分子量为 2.5 万；塑料用分子量为 2～3 万。纤维用工业品 mp 256～265℃，结晶纯品 271℃。无定形 PET 玻璃化温度 67℃，结晶 PET 81℃。具有良好的成纤性和低吸水性；在热塑性塑料中电绝缘性能优良，甚至在高温高频下，电性能仍然较好。长期使用温度可达 120℃。耐化学性优良。

工业上采用缩合聚合生产[1]。以三氧化二锑、醋酸锌和二氯化钴为催化剂，亚磷酸三苯酯为稳定剂：

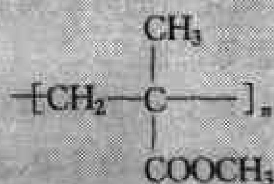




PET 可加工成纤维、薄膜和塑料制品。PET 纤维是聚酯纤维的一个主要品种，中国称涤纶，其性能优异，用途广泛，不仅用于衣着，已逐渐扩展到装饰和工业部门。薄膜广泛用于制作各种磁带、磁卡、感光材料、绝缘材料等。

[1] 贝聿泷等编．聚酯纤维手册．第 2 版．北京：纺织工业出版社，1991．48～106

(11) 聚甲基丙烯酸甲酯 polymethylmethacrylate [9011－14－7]



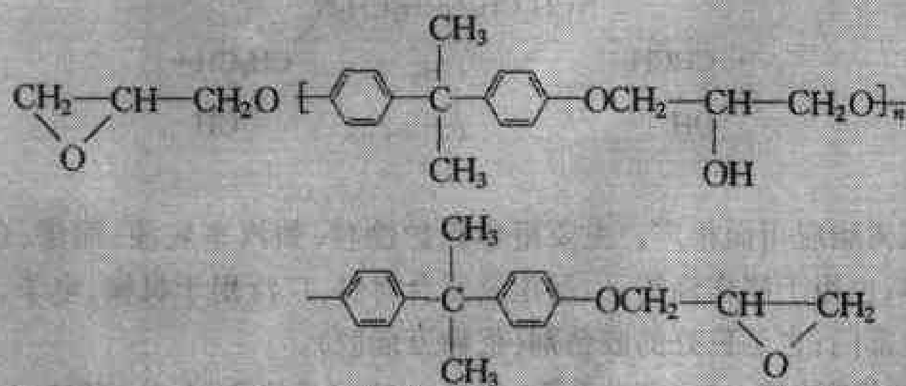
英文缩写 PMMA。由甲基丙烯酸甲酯聚合得到的热塑性树脂。主要品种是由本体聚合制得的无色固体，数均分子量一般为 2.2 万。玻璃化温度 105℃。密度 1.18 g/cm^3。n_D^{20} 1.482～1.521。透光率＞92％，透光度似无机玻璃，是最优秀的有机透明材料，俗称"有机玻璃"。不溶于水、甲醇和甘油，溶于自身单体、苯、甲苯、卤代烷、乙酸、丙酮等。具有优良的绝缘性及耐气候性，不易破碎。表面耐磨性差，容易被硬物划痕。耐热性较差，使用温度一般不超过 80℃，热分解温度＞200℃。

主要通过浇铸本体聚合[1]和悬浮聚合制备。例如本体聚合，是以偶氮二异丁腈为引发剂，于 90～94℃进行聚合。

用于制作汽车、轮船窗玻璃及光学仪器、广告牌、仪器仪表零件、挡风屏等多种制品。

[1] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．738～741

(12) 环氧树脂 epoxy resin

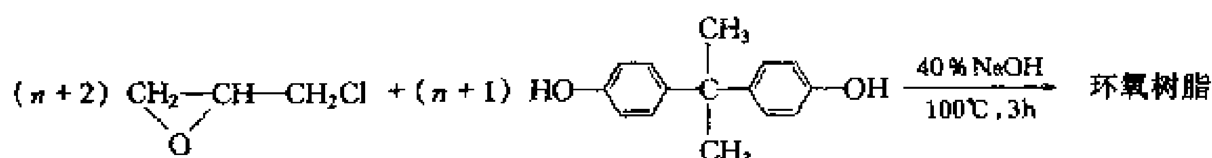


英文缩写 EP。一类含有环氧基团的树脂。每个分子中一般含有两个或两个以上的环氧基团。其中最重要的品种是双酚 A 环氧丙基醚类环氧树脂。它是由双酚 A 和环氧氯丙烷制得的。一般 n 为 0～10，分子量 340～3180。随着分子量增加，聚合物粘度逐渐增大，以至成为固态树脂。生产上分为高分子量、中等分子量及低分子量树脂。把软化点低于 50℃（平均聚合度 $\overline{n}<2$）的称为低分子量树脂或称软树脂；软化点在 50～95℃之间（$\overline{n}$ 在 2～5 之间）称为中等分子量树脂；软化点在 100℃以上（$\overline{n}>5$）称为高分子量树脂。

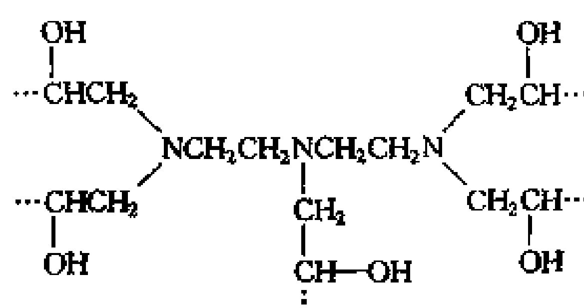
环氧树脂是热塑性树脂，自身不固化，但加入固化剂后，则使线型分子交联成网状分子，成为不溶不熔的热固性树脂。EP 是一类综合性能优良的多品

级树脂，具有很强的粘合力。加工性能好，而且易变性。固化后的环氧树脂具有良好的耐化学腐蚀性，机械性能高及优良的电绝缘性能等特性。

工业上由环氧氯丙烷和双酚 A 制备，但主要随原料、配比不同而得到分子量不同的环氧树脂[1,2]。例如，当环氧氯丙烷与双酚 A 摩尔比为 2.0、氢氧化钠与环氧氯丙烷摩尔比为 1.1 时，于 100℃ 反应 3h，得到分子量 451、软化点 43℃ 的环氧树脂：



与多元胺(如乙二胺、间苯二胺等)或有机酸酐(如邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐等)固化剂反应变成网状结构。例如，与二乙烯三胺反应后的结构可示意如下：

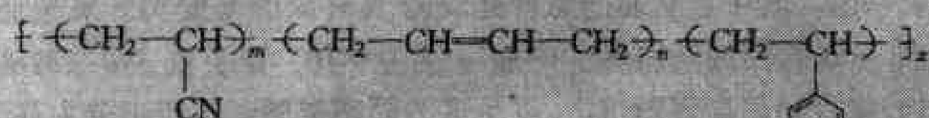


环氧树脂应用面很广。主要用作保护涂料，如汽车底漆、面漆、各种贮罐内涂层等；也用于制作浇铸品、层压及复合材料，广泛用于机械、电子、建筑、化工等工业部门；也是良好的胶粘剂(俗称万能胶)。

[1] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．689～693

[2] 上海树脂厂编．环氧树脂．上海：上海人民出版社，1971．41～46

(13) ABS 树脂 ABS resin [9003－56－9]



英文缩写 ABS。丙烯腈(20%～30%)－1,3－丁二烯(6%～35%)－苯乙烯(45%～70%)接枝共聚物。外观微黄，不透明。熔融温度 217～237℃。对酸、碱、盐、醇类和动植物油等稳定。耐低温性、耐磨性、尺寸稳定性以及物理机械性能良好，但耐候性较差。

工业上主要采用乳液法进行接枝共聚生产[1,2]。即将苯乙烯、丙烯腈单

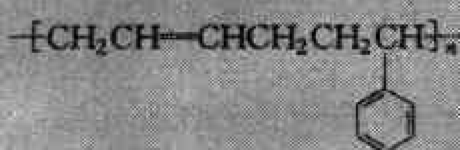
体混合后加到丁苯胶乳进行接枝共聚。

主要用作工程塑料，广泛用于汽车、建筑材料、电器制品、家具等工业部门，如冰箱衬里、电视机外壳、电器零部件等。

[1] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．748～752

[2] Frazer W. Chemistry and In dustry, 1966, 33: 1399

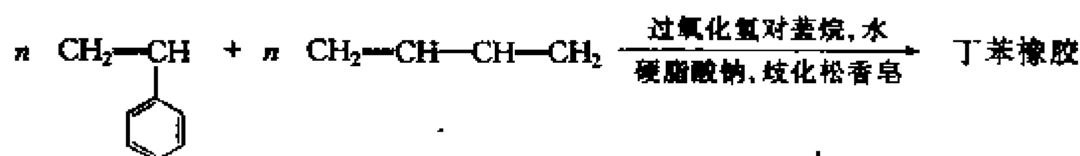
(14) 丁苯橡胶 styrene butadiene rubber [9003－55－8]



英文缩写 SBR。由丁二烯和苯乙烯共聚制得的一种合成橡胶，是合成橡胶中第一大品种。按生产的聚合方法分为乳液聚合丁苯橡胶和溶液聚合丁苯橡胶两种。

乳液聚合丁苯橡胶一般含有 23.5% 的苯乙烯。苯乙烯链节和丁二烯链节在大分子中呈无规分布。丁二烯加成反应约 80% 发生在 1,4 位置，其中有顺式和反式两种构型；20% 发生在 1,2 位置。其相对含量取决于聚合温度，如聚合温度为 5℃ 时，聚合物中顺式 1,4，反式 1,4 和反式 1,2 结构分别占 12.3%，71.8% 和 15.8%。此外，尚有少量支化和交联结构存在。物理机械性能、加工性能和制品使用性能都接近天然橡胶。耐热、耐油、耐磨、耐自然老化性能和硫化速度等特性都优于天然橡胶。但耐寒性、弹性和抗撕裂强度比天然橡胶差，与天然橡胶并用可以改善其性能。

主要通过乳液聚合方法生产，有热法和冷法两种，热法一般在 50℃ 反应，冷法在 5℃ 反应。冷法聚合产品已占乳液聚合丁苯橡胶产量的 90% 以上[1,2]。

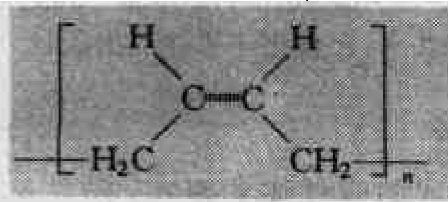


主要用于制造轮胎、运输皮带、胶管、胶鞋、设备防腐衬里、电绝缘材料及其它多种橡胶工业制品。

[1] 佐伯康治著．聚合物制造工艺．杨大海译．北京：石油化学工业出版社，1977．252～280

[2] 江体乾主编．化工工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1992．682～685

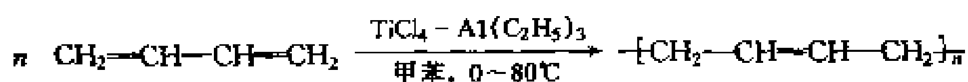
(15) 丁二烯橡胶 butadiene rubber [9003－17－2]



英文缩写 BR。亦称顺丁橡胶，是 1,3－丁二烯聚合制得的一种合成橡胶。有高顺丁橡胶（顺式结构含量在 90% 以上）和低顺丁橡胶（顺式含量只有 35%～40%）之分。高顺丁橡胶在立体结构上

与天然橡胶相似，其性能与天然橡胶相比，弹性高、耐磨性好、耐寒性好、耐屈挠性好。与天然橡胶、填充剂、补强剂等具有良好的相容性，是一种综合性能较好的通用橡胶。但抗湿滑性差，撕裂强度和拉伸强度较低，冷流性大，加工性能稍差。

可通过溶液聚合、乳液聚合和本体聚合生产，但通常采用溶液聚合[1,2]。依引发剂不同又分为钴型、镍型、钛型和锂型，前三者用于制备高顺丁橡胶，后者用于制备低顺丁橡胶。

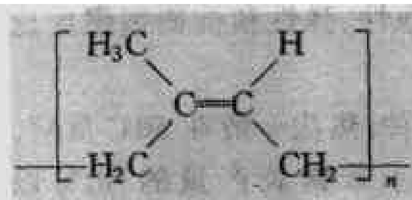


主要用于轮胎工业，其次用于制造其它耐磨制品，如运输带、传动带、胶管、胶板、胶鞋以及各种耐寒橡胶制品。

[1] 佐伯康治著．聚合物制造工艺．杨大海译．北京：石油化学工业出版社，1977．300～327

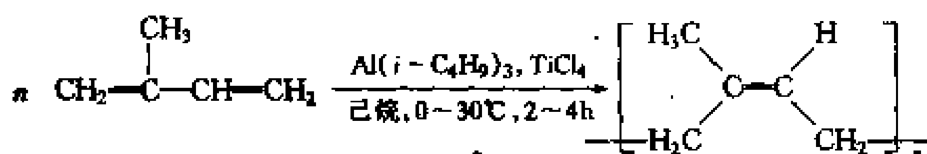
[2] 化学工业出版社组织编写．化工生产流程图解　下册．增订二版．北京：化学工业出版社，1984．522～527

(16) 聚异戊二烯橡胶 polyisoprene rubber [9003－13－0]



英文缩写 IR。由异戊二烯聚合而成，又称合成天然橡胶。其结构和天然橡胶相似，顺式 1，4－结构含量在 92％以上。主要物理机械性能接近天然橡胶，具有较高弹性和蠕变性能。但生胶强度显著低于天然橡胶，硫化胶的高温强度、耐磨性及疲劳寿命都不如天然橡胶。

应用 Ziegler－Natta 型催化剂采用溶液聚合法可生产高顺式聚异戊二烯橡胶[1,2]：



主要用于轮胎生产。可以单独使用，也可以与天然橡胶和其它通用合成橡胶并用。在制造载重轮胎和越野轮胎方面可代替天然橡胶。也用于制造胶管、胶带、海绵、医疗用具、胶粘剂、电线电缆、体育器材及其它工业制品等。

[1] 刘大华主编．合成橡胶工业手册．北京：化学工业出版社，1991．535～545

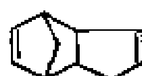
[2] 安东新午等编纂．石油化学工业手册　下册．北京：燃料化学工业部出版社，1970．774～777

(17) 乙丙橡胶 ethylene propylene rubber [9010－79－1]

英文缩写 EPR。以乙烯和丙烯为基础单体合成的弹性体共聚物，有二元

乙丙橡胶(乙烯和丙烯的共聚物)和三元乙丙橡胶(乙烯、丙烯和少量第三单体的共聚物)两种。三元乙丙橡胶中第三单体工业上应用的有:5-亚乙基-2-降冰片烯、二聚环戊二烯和1,4-己二烯。



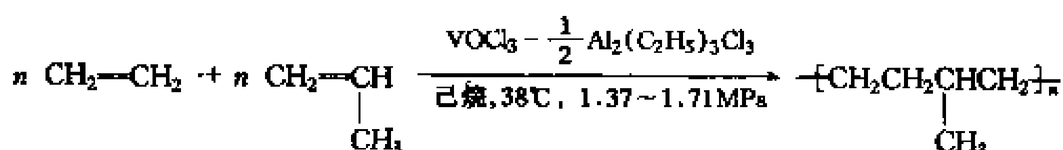




由此合成的三元乙丙橡胶分别称为亚乙基降冰片烯型三元乙丙橡胶、二聚环戊二烯型三元乙丙橡胶和1,4-己二烯型三元乙丙橡胶。

乙丙橡胶由于分子主链不含不饱和键,使其具有高度的化学稳定性,卓越的耐气候性、耐热性和耐臭氧性。此外,还具有良好的耐水性、耐化学介质性、耐低温性及良好的电绝缘性和弹性。但粘性差,给加工工艺带来很大困难。同时,硫化慢、耐撕裂性不理想。

乙烯和丙烯在催化剂存在下,在有机溶剂中聚合制得乙丙二元胶[1,2]:



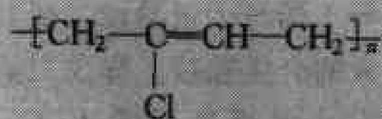
如加入第三单体可制得三元乙丙橡胶[1,2]。

主要应用于电线、电缆、汽车门窗封带、耐热橡胶部件、建筑与防水材料以及日用和工业杂件制品等。

[1] 娄诚玉.乙丙橡胶的合成与加工工艺.北京:化学工业出版社,1982.222~245

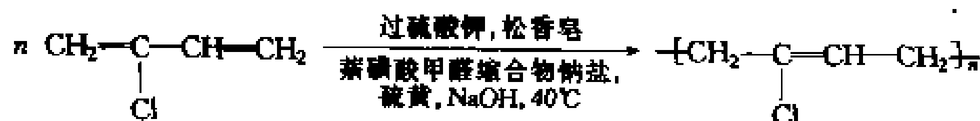
[2] 江体乾主编.化工工艺手册.上海:上海科学技术出版社,1992.680~682

(18) 氯丁橡胶 chloroprene rubber [9010-94-4]



英文缩写CR。是以2-氯-1,3-丁二烯为主要原料,通过均聚或共聚制得的弹性体。通用氯丁橡胶的分子量约为10~30万,主链中反式结构达85%以上。是开发较早的一种合成橡胶,其综合性能较好,具有优良的耐燃性(是通用橡胶中最好的),耐油、耐化学腐蚀及耐热性好,还具有良好的密封及耐屈挠性。但耐寒性差,使用温度范围为-30~160℃,贮存性也不好。

以乳液聚合法生产[1,2]。

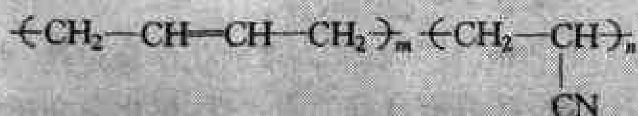


是理想的电线电缆材料，广泛用于制造耐油、耐热、耐酸碱的胶管、胶带、输送带等，以及密封垫圈、支承垫，还可与天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶并用。

[1] 刘大华主编．合成橡胶工业手册．北京：化学工业出版社，1991．677～701

[2] 安东新午等编纂．石油化学工业手册　下册．北京：燃料化学工业出版社，1970．764～767

(19) 丁腈橡胶 nitrile butadiene rubber [9003－18－3]



英文缩写 NBR。由丁二烯与丙烯腈聚合而得的共聚物。最大特点是耐油性和耐热性优于天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶。丙烯腈含量越多，耐油性能和耐热性能越好。与其它橡胶相比，丁腈橡胶具有较宽的使用温度范围，可以在120℃的空气中或在150℃的油中长期使用。还具有良好的耐老化性、耐水性、气密性及粘结性能。但耐低温性较差。

多采用乳液聚合生产，有高温聚合和低温聚合两种[1]，高温聚合在30～50℃进行，低温聚合在5～10℃进行。

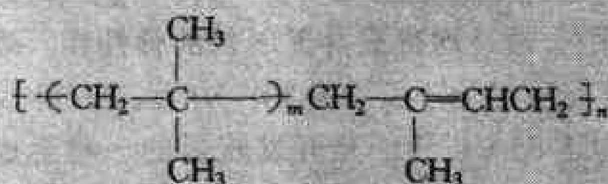




主要用于制备耐油橡胶制品，如耐油垫圈、垫片、套管、印染胶辊及胶粘剂、建筑材料等。

[1] 刘大华主编．合成橡胶工业手册．北京：化学工业出版社，1991．719～739

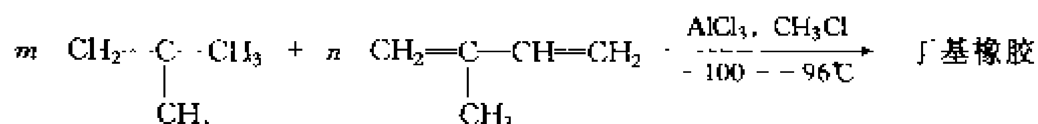
(20) 丁基橡胶 butyl rubber [9010－85－9]



由异丁烯与少量异戊二烯共聚制成的合成橡胶。异戊二烯加成方式主要是反式1,4－加成，异戊二烯链节占主链的0.6%～3.0%，故丁基橡胶的饱和度很高。最重要的特性是透气率低，气密性好，它对空气的透气率仅为天然橡胶的1/7，丁苯橡胶的1/5。此外，还具有良好的化学稳定性和热稳定性，不易受氧、热和光等的作用而老化。电绝缘性能好。但由于甲基侧链多，弹性较天然橡胶差，与其它橡胶相容性不好，不能混合使用。

在氯化铝催化下，由异丁烯和1.5%～4.5%的异戊二烯经溶液聚合而

得[1-3]：



主要用于制造汽车内胎，也用于制造电线、电缆材料和密封材料等。

[1] 佐伯康治著．聚合物制造工艺．杨大海译．北京：石油化学工业出版社，1977．388～390

[2] 刘大华主编．合成橡胶工业手册．北京：化学工业出版社，1991．763～780

[3] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 8. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc，1979．472～476

附录一 缩写词

缩写	全称
ABN	2,2′ - azobisisobutylnitrile 偶氮二异丁腈
ABS	acrylonitrile - butadiene - styrene 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物
Ac	acetyl 乙酰基
AIBN	2,2′ - azobisisobutyronitrile 偶氮二异丁腈
Ar	aryl 芳基
ATP	adenosine triphosphate 腺苷三磷酸
AZDN	azo - isobutyric dinitrile 偶氮二异丁腈
AZIN	2,2′ - azobisisobutyronitrile 偶氮二异丁腈
B	base 碱
9 - BBN	9 - borabicyclo[3.3.1]nonane 9 - 硼杂二环[3.3.1]壬烷
bp	boiling point 沸点
BPO	benzoyl peroxide 过氧化苯甲酰
BR	butadiene rubber 丁二烯橡胶
BTEAC	triethylbenzylammonium chloride 氯化三乙基苄基铵
Bu	butyl 丁基
i - Bu	*i* - butyl 异丁基
n - Bu	*n* - butyl 正丁基
s - Bu	*s* - butyl 仲丁基
t - Bu	*t* - butyl 叔丁基
Bz	benzoyl 苯甲酰基
CIDNP	chemically induced dynamic nuclear polarization 化学诱导动态核极化
Cp	cyclopentadienyl 环戊二烯基
CR	chloroprene rubber 氯丁橡胶
Cys	cysteine 半胱氨酸,巯基丙氨酸
Cys - Cys	cystine 胱氨酸,双硫丙氨酸
d	relative density 相对密度
2,4 - D	2,4 - dichlorophenoxyacetic acid 2,4 - 二氯苯氧乙酸
DB - 18 - C - 6	dibenzo - 18 - Crown - 6 二苯并 - 18 - 冠 - 6
DBP	di - *n* - butyl phthalate 邻苯二甲酸二正丁酯
DCC	dicyclohexylcarbodiimide 二环己基碳二亚胺
DCPA	*N* - (3,4 - dichlorophenyl)propanamide *N* - (3,4 - 二氯苯基)丙酰胺

DDNP	diazodinitrophenol 重氮二硝基苯酚
DDVP	*O*, *O* - dimethyl - 2, 2 - dichloro - vinyl - phosphate *O*, *O* - 二甲基 - 2, 2 - 二氯乙烯基磷酸酯,俗名敌敌畏
DMF	dimethyl formamide 二甲基甲酰胺
DMSO	dimethyl sulfoxide 二甲亚砜
DNA	deoxyribonucleic acid 脱氧核糖核酸
DNB	*m* - dinitrobenzene 间二硝基苯
DOP	dioctyl phthalate 邻苯二甲酸二异辛酯
DOS	dioctyl sebacate 癸二酸二辛酯
DPG	diphenyl guanidine 二苯胍
EAN	effective atomic number 有效原子序数
EDC	ethylene dichloride 二氯化乙烯(1, 2 - 二氯乙烷)
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EG	ethylene glycol 乙二醇
EO	ethylene oxide 环氧乙烷
EP	epoxy resin 环氧树脂
EPR	ethylene propylene rubber 乙丙橡胶
Et	ethyl 乙基
F - 12	freon - 12 氟利昂 - 12(二氟二氯甲烷)
F - 22	freon - 22 氟利昂 - 22(二氟一氯甲烷)
F - 113	freon - 113 氟利昂 - 113(1, 1, 2 - 三氟 - 1, 2, 2 - 三氯乙烷)
F - 114	freon - 114 氟利昂 - 114(1, 1, 2, 2 - 四氟 - 1, 2 - 二氯乙烷)
Glu	glutamic acid 谷氨酸, 2 - 氨基戊二酸
Gly	glycine 甘氨酸,氨基乙酸
GMS	glyceryl monostearate 硬脂酸单甘油酯
h	hour 小时
HLB	hydrophile - lipophile balance 亲水亲油平衡值
HMPA	hexamethylphosphoramide 六甲基磷酰胺
IR	isoprene rubber 异戊二烯橡胶
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹化学和应用化学联合会
LD_{50}	lethal dose - 50(medium lethal dose) 致死中量(半数致死量)
LDA	lithium diisopropylamide 二异丙基氨基锂
M	metal 金属
MBT	2 - mercaptobenzothiazole 2 - 巯基苯并噻唑
MCA	monochloro acetic acid 一氯乙酸
Me	methyl 甲基

Met　methionine　甲硫氨酸，蛋氨酸

MMA　methylmethacrylate　甲基丙烯酸甲酯

mp　melting point　熔点

MVK　methyl vinyl ketone　甲基乙烯基甲酮

n-　normal　正

NAA　naphthylacetic acid　萘乙酸

NAD　nicotinamide adenine dinucleotide　烟酰胺腺嘌呤二核苷酸

NADP　nicotinamide adenine dinucleotide phosphate　烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸

Na-TPB　sodium tetraphenyl borate　四苯硼钠

NBA　*N*-bromoacetamide　*N*-溴代乙酰胺

NBR　nitrile-butadiene rubber　丁腈橡胶

NBS　*N*-bromosuccinimide　*N*-溴代丁二酰亚胺

NMP　*N*-methyl-2-pyrrolidone　*N*-甲基-2-吡咯烷酮

PABA　*p*-aminobenzoic acid　对氨基苯甲酸

PAN　polyacrylonitrile　聚丙烯腈

PAN　1-(2-pyridylazo)-2-naphthol　1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚

PAS　*p*-aminosalicylic acid　对氨基水杨酸

PCNB　pentachloronitrobenzene　五氯硝基苯

PE　polyethylene　聚乙烯

PEG　polyethylene glycol　聚乙二醇

PET　polyethylene terephthalate　聚对苯二甲酸乙二醇酯

Ph　phenyl　苯基

PMMA　polymethylmethacrylate　聚甲基丙烯酸甲酯

PO　propylene oxide　环氧丙烷

PP　polypropylene　聚丙烯

PPA　polyphosphoric acid　多磷酸

PTFE　polytetrafluoroethylene　聚四氟乙烯

PVA　polyvinyl alcohol　聚乙烯醇

PVC　polyvinyl chloride　聚氯乙烯

Py　pyridine　吡啶

R　alkyl radical　烷基，hydrocarbon radical　烃基

RNA　ribonucleic acid　核糖核酸

s-　secondary　仲

SBR　styrene-butadiene rubber　丁苯橡胶

t-　tertiary　叔

TBAB　tetrabutylammonium bisulfate　四丁基硫酸氢铵

TBE	tetrabromoethane 四溴乙烷
TCA	trichloroacetic acid 三氯乙酸
TDI	tolyene－2,4－diisocyanate 甲苯 2,4－二异氰酸酯(二异氰酸甲苯)
TEL	tetraethyl lead 四乙基铅
TEBAC	triethylbenzylammonium chloride 氯化三乙基苄基铵
TGA	thioglycolic acid 巯基乙酸
THF	tetrahydrofuran 四氢呋喃
TNT	trinitrotoluene 三硝基甲苯
TPA	terephthalic acid 对苯二甲酸
Ts	tosyl (*p*-toluenesulfonyl) 对甲苯磺酰基
TS	transition state 过渡态
VA	vinyl acetate 醋酸乙烯酯
VC	vinyl chloride 乙烯基氯(氯乙烯)
XO	xylenol orange 二甲酚橙

附录二　中文索引

使用说明

本索引按词条第一个字的笔画由少到多排列成序，笔画数目相同时，按起笔（书写时的第一笔）的笔形，横（一）、直（竖）（丨）、撇（丿）、点（丶）、折（フ）为序。词条的第一个字相同而字数不同时，字数少的在前，字数多的在后。字数相同时，再按照第二个字的笔画和笔形排列。余此类推。

词条的第一个字不是汉字而是代表取代基或官能团位置或构型的阿拉伯数字和/或外文字母时，阿拉伯数字和/或外文字母均不作正式字数记算，仍以其后的汉字按上述规定排列。例如，(*E*)-2-丁烯仍按"丁"字计算，α-氯(代)丙烯仍按"氯"字计算，N,N-二甲基甲酰胺仍按"二"字计算。

一画

二画

三画

四画

六画

七画

八画

九画

十画

十一画